Ludw. Ott

Diss. München

1911

Elektrolyse geschmolzener Molybdate und Vanadate.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD
LUDOVIC
BIBL

Vorgelegt von **Diplom-Ingenieur**
Ludwig Ott, gepr. Lehramtskandidat
aus **Eggen** b. Kempten

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: **6. Februar 1911.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1911.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt. Sie stellt die Bearbeitung der vom Kollegium der chemischen Abteilung dieser Hochschule für das Studienjahr 1909/10 gestellten Preisaufgabe dar, deren Thema lautete:

> „Die bei der Elektrolyse geschmolzener Vanadate und Molybdate verlaufenden Prozesse sollen studiert und die auftretenden Produkte analytisch untersucht werden."

Der Arbeit wurde der erste Preis zuerkannt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann und Herrn Dr. Johann Hofer, die mich bei der Ausführung der Arbeit bereitwilligst unterstützten, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

A. Elektrolyse geschmolzener Molybdate 4

I. Normales Natriummolybdat 7

II. Natriumheptamolybdat 13

III. Baryumheptamolybdat 15

IV. Natriummolybdat 15

V. Kalium-Natriummolybdat 18

VI. Zinkmolybdat 19

VII. Natrium auf Natriummolybdat 19

VIII. Stromausbeute 20

IX. Zersetzungsspannung 22

Zusammenfassung 23

B. Elektrolyse geschmolzener Vanadate 24

I. Natriummetavanadat 28

II. Natriumpolyvanadat 33

III. Natriumpyrovanadat 35

IV. Natriumorthovanadat 38

V. Magnesiummetavanadat 40

VI. Aluminiummetavanadat 42

VII. Cervanadat 43

VIII. Natriummetavanadat 44

IX. Natrium auf Natriummetavanadat 46

Zusammenfassung 47

Einleitung.

Nachdem es Davy[1]) gelungen war, aus geschmolzenen Aetzalkalien metallisches Natrium und Kalium zu gewinnen, wurden bald darauf die Erdkalimetalle und später dann das Aluminium durch Elektrolyse aus Schmelzflüssen hergestellt; und heutzutage werden diese und noch viele andere seltenere Metalle auf letzterem Wege gewonnen und können so billig erhalten werden. Obwohl also schon lange die hohe Bedeutung der Elektrolyse geschmolzener Salze als Hilfsmittel für die anorganische Chemie bekannt ist, so gehört trotzdem dieses Gebiet heute noch zu einem der schwierigsten, aber auch interessantesten. Die Literatur über dieselbe ist noch recht dürftig und Apparate, welche in jeder Beziehung ein bequemes Arbeiten erlauben, sind überhaupt noch nicht angegeben worden. Daher kommt es bei solchen Arbeiten vor allem darauf an, eine gute brauchbare Apparatur und namentlich ein brauchbares Tiegel- und Elektroden-Material sich zu verschaffen. Solange die Temperaturen nicht über 600—700° gehen, kann man ja noch schwer schmelzbares Jenaer Glas nehmen, aber bei höheren Temperaturen und namentlich bei stark alkalischen Schmelzen versagt dies vollständig. Sehr gut haben sich im Allgemeinen Platintiegel und Elektroden aus Platin bewährt, dann sind aber noch in vielen Fällen Tiegel aus Porzellan oder Magnesia und Elektroden aus Kohle oder Graphit angewendet worden.

[1]) Philos. Transakt. 1808.

Da über Elektrolyse geschmolzener Molybdate und Vanadate bis jetzt noch gar keine Arbeiten vorliegen, so musste ich mich mit den allereinfachsten Apparaten erst etwas über ihr allgemeines Verhalten orientieren und dazu wurden die sonst gebräuchlichen Tiegel aus Platin und Porzellan benützt. Man kann nun beim Arbeiten mit Tiegeln im Allgemeinen drei Versuchsanordnungen unterscheiden:

I. Zwei Elektroden in das in einem Tiegel geschmolzene Salz eintauchend.

II. Der leitende Tiegel als Anode, die Kathode in die Schmelze eintauchend.

III. Der leitende Tiegel als Kathode, die Anode in die Schmelze eintauchend.

Diese Anordnungen lassen einen grossen Spielraum in Bezug auf Stromstärke, Stromdichte und Spannung, und wenn sie nicht mehr genügten, so wurden besondere Vorkehrungen getroffen. In den meisten Fällen wurde mit einer Batterie von 5 Akkumulatoren mit 10 Volt Klemmspannung gearbeitet. Die Elektrolyte wurden durch 1—2 Bunsenbrenner, durch ein Gebläse oder einen elektrischen Ofen eingeschmolzen und dann durch Aussen- und Innenheizung, d. h. noch durch den Widerstand des elektrischen Stroms in geschmolzenem Zustande erhalten. Es erwies sich als praktisch, um den Wärmeverlust durch Strahlung möglichst zu vermeiden, die ganze Apparatur in einen kleinen Ofen aus Chamottesteinen einzubauen und, um die Schmelze vor der Einwirkung der Heizgase zu schützen, den Tiegel gegen die Flamme durch Asbestplatten abzudichten. Die Zuführung des Stroms zu den Elektroden erfolgte durch Elektrodenhalter, die an Glasstäben isoliert waren. Die genaue Stromstärke wurde mittels eines Regulierwiderstandes eingestellt und an einem Ampermeter abgelesen, das Voltmeter war direkt an die Elektrodenhalter angeschaltet. Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement, das in Verbindung mit einem Zehntelmillivoltmeter stand, gemessen; nur bei einigen stark alkalischen Schmelzen musste darauf verzichtet werden, weil dadurch die Messdrähte angegriffen worden wären.

Da der Verfasser noch nie mit geschmolzenen Salzen gearbeitet hatte und da solche Arbeiten bedeutende Schwierigkeiten bieten, so musste er sich bei den ersten Versuchen mit den allereinfachsten Anordnungen begnügen. Bei den Molybdaten schienen die Verhältnisse einfacher zu liegen und so wurde mit ihnen begonnen; da sie ausserdem viel billiger sind als die Vanadate, so konnte damit eine grosse Menge von Vorversuchen gemacht werden.

Zuvor war es aber notwendig analytische Methoden zur Bestimmung der zu erwartenden Produkte auszuarbeiten.

A. Elektrolyse geschmolzener Molybdate.

Darstellung von Molybdäntrioxyd.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Molybdate ist das im Handel erhältliche Ammoniumheptamolybdat, $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$. Dieses von Kahlbaum bezogene Salz (puriss.) wurde zunächst durch Umkristallisieren gereinigt bis die Substanz auf einem Platinblech sich verflüchtigen liess, ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Dann wurde es nach Ullik[1]) in flachen Porzellanschalen geröstet bis das meiste Ammoniak und Wasser entfernt war, wobei allerdings eine kleine Reduktion eintrat. Vollständig reines Molybdäntrioxyd, $Mo O_3$, wurde aber erhalten, indem das geröstete Produkt nach Muthmann[2]) 4—5 Stunden lang in einem schwer schmelzbaren Rohr im Sauerstoffstrom bis zur Dunkelrotglut erhitzt wurde. Die verschiedenen Molybdate stellte ich daraus durch Zusammenschmelzen mit Karbonaten dar, z B. normales Natriummolybdat:

$$Na_2CO_3 + MoO_3 = Na_2MoO_4 + CO_2,$$

wie das später näher beschrieben wird.

Analytische Methoden.

Die Bestimmungsmethoden von Molybdän sind entweder sehr umständlich oder sehr ungenau. Treadwell[3]) gibt an, dass bei der Abscheidung als Molybdäntrisulfid, MoS_3, und Rösten zu Molybdäntrioxyd die Resultate bei gewissen Vorsichtsmassregeln ganz vorzüglich seien und so wurde diese Methode näher geprüft. Die Molybdänlösung wurde mit Ammoniak versetzt und dann leitete ich solange Schwefelwasserstoff ein,

[1]) Ann. 144. 207.
[2]) Ann 238. 117.
[3]) Anal. Chemie. II. Bd. 1907. S. 212. ff.

bis die Lösung eine lebhaft rote Farbe zeigte; das Molybdän bleibt als Ammoniumsulfomolybdat in Lösung. Wenn hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, so verschwand die rote Farbe, es wurde Schwefelwasserstoff entwickelt und Molybdäntrisulfid fiel in braunschwarzen Flocken aus. Dann filtrierte ich durch einen gewogenen Goochtiegel mit Asbestfilter, der mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen wurde, bis keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Der Tiegel wurde dann bei ca. 100° im Trockenschrank längere Zeit getrocknet, in eine Nickelschale gestellt und nun mit sehr kleiner Flamme sorgfältig erhitzt, wobei das Molybdäntrisulfid unter Glüherscheinung zu Molybdäntrioxyd verbrannte. Da die Masse dabei aber dekrepitierte, so wurde anfangs der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt. Sobald der Geruch von Schwefeldioxyd aufhörte, konnte das Uhrglas entfernt und bei offenem Tiegel weiter erhitzt werden. Es ist nun schwer den Punkt zu erhalten, wo alles Molybdäntrisulfid in Molybdäntrioxyd umgewandelt, aber noch kein Molybdäntrioxyd, das bei 500—700° flüchtig geht, fortgegangen ist. Treadwell empfiehlt zu erhitzen, sodass der Boden des Nickeltiegels schwach glüht und zwar bis zu konstantem Gewicht. Ich benützte immer denselben Dreifuss mit dem gleichen Tondreieck und Bunsenbrenner und merkte mir die Stellung des Brenners, der einen Turm trug, um störenden Luftzug möglichst unschädlich zu machen, bei der grössten zulässigen Flamme genau an. So gelang es mir eine Höchsttemperatur von 350—400° zu erreichen, bei der nach genügend langem Erhitzen alles Molybdäntrisulfid in Molybdäntrioxyd umgewandelt wurde, ohne dass ich fürchten musste, dass Molybdäntrioxyd flüchtig ging. Das so erhaltene Produkt war nie rein weiss, sondern hatte durch Spuren von Schwefeltrioxyd ein bläuliches Aussehen.

Drei Proben von ganz reinem Molybdäntrioxyd wurden in Ammoniak gelöst und dann in der oben angegebenen Weise bestimmt:

I.	0,2130 gr MoO_3 ergaben	0,2127 gr MoO_3	= 99,86 %	99,88 %
II.	0,1578 „ „ „	0,1576 „ „	= 99,87 %	
III.	0,1538 „ „ „	0,1537 „ „	= 99,93 %	

Ausser der quantitativen Bestimmung erwies es sich als praktisch und zweckmässig auch, den Sauerstoffgehalt der durch Elektrolyse gewonnenen Molybdänoxyde bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurden die Molybdänoxyde in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem schwer schmelzbaren Rohr eines kleinen Verbrennungsofen befand, unter Durchleiten von ganz reinem und vollständig trockenem Wasserstoff und Erhitzen bis zur hellen Rotglut reduziert. Aus der Gewichtsabnahme wurde dann der Gehalt an Sauerstoff berechnet.

Um auf Vollständigkeit der Reduktion zu prüfen, wurden drei Proben von ganz reinem Molybdäntrioxyd der Reduktion unterworfen. War dasselbe ganz fein gepulvert, so liess es sich durch 2 bis 3stündiges intensives Glühen zu Molybdän reduzieren:

I. 0,3030 gr MoO_3 verloren 0,0999 gr Sauerstoff = 32,97 %
II. 0,2272 „ „ „ 0,0749 „ „ = 32,97 %
III. 0,2342 „ „ „ 0,0775 „ „ = 33,09 %,

während Molybdäntrioxyd theoretisch 33,33 % Sauerstoff enthält. Nach diesen Resultaten ist es also möglich, Molybdänoxyde mittels Wasserstoff zu reduzieren; daher wurde auch so der Sanerstoffgehalt der meisten durch Elektrolyse erhaltenen Molybdänoxyde bestimmt.

I. Elektrolyse von normalem Natriummolybdat.

Es handelte sich bei der Elektrolyse geschmolzener Molybdate zunächst darum, Salze zu finden, die möglichst niedrig schmelzen, möglichst einfach zusammengesetzt und auch leicht in grösserer Menge zu gewinnen sind. Als solche sind die Alkalimolybdate zu bezeichnen und von diesen namentlich das normale Natriummolybdat, Na_2MoO_4, da es sehr niedrig schmilzt. Daher wurden auch mit diesem Salz die ersten und wichtigsten Versuche angestellt. Zu seiner Darstellung wurden nach Groschuff [1]) aequivalente Mengen von reinem Molybdäntrioxyd mit reinem kalziniertem Natriumkarbonat [2]) in einem Platintiegel zusammengeschmolzen. Der Schmelzpunkt wurde von Groschuff zu 692° ermittelt. Beim Abkühlen erstarrte das Salz, wenn das Molybdäntrioxyd völlig frei von Ammoniak war, zu einer weissen kristallinischen Masse, die sich sehr leicht und vollständig in Wasser löste; diese Lösung reagierte neutral.

Erster Versuch.

Nach mehreren kleinen Vorversuchen wurde folgende Anordnung getroffen. Das wasserfreie Natriummolybdat wurde in einem Platintiegel von ca. 15 cbcm Inhalt über zwei Bunsenbrennern geschmolzen und nun mit einer Anode aus Platinblech und einer Kathode aus Eisenblech, die beide in einem Abstand von ca. 2 cm in die Schmelze von oben eintauchten, mit 2 Amper und 3 Volt ca. 3 Stunden lang bei ca. 750° elektrolysiert. An der Anode fand sofort starke Gasentwicklung (Sauerstoff) statt; in der Schmelze traten schwarzbraune Schlieren auf, die bald von der Kathode zur Anode oder umgekehrt, bald an die Tiegelwandung zogen. Dadurch wurde

[1]) Ztschr. f. An. Ch. 58. 114.

[2]) Hergestellt durch Einleiten von CO_2 in eine reine Sodalösung und Erhitzen der ausgeschiedenen Kristalle auf 160—180°.

die Schmelze, die anfangs ziemlich hell war, immer dunkler gefärbt; an der Kathode wurde bleibaumartig grauschwarze Substanz abgeschieden, die beim Herausziehen der Elektrode kristallin erstarrte. Diese wurde alle 10—15 Minuten entfernt. Durch die starke Gasentwicklung wurde an der Anode Molybdäntrioxyd vermischt mit Schmelze verspritzt. Immer beim erneuten Eintauchen der Elektroden fand eine stärkere Gasentwicklung statt, ein Zeichen, dass die Schmelze inzwischen Gelegenheit gehabt hatte, wieder Sauerstoff zu absorbieren, der dann seinerseits die zum Teil reduzierten und in Schlieren im Elektrolyten aufgelösten niederen Oxyde oder durch Zerstäubung entstandene Metallnebel wieder oxydierte.

Die abgeschiedenen Massen wurden in einer Achatschale fein zerkleinert, mehrmals mit Wasser ausgekocht, dann absitzen gelassen und schliesslich durch ein Siebröhrchen mittels einer Saugflasche abfiltriert. Das Siebröhrchen war mit ein oder zwei Lagen Filtrierpapier, die durch Ausstanzen mittels eines Korkbohrers gewonnen wurden, bedeckt und so gelang es auch, aus grossen Flüssigkeitsmengen selbst fein verteilte geringe Mengen leicht zu gewinnen. Nachdem durch längeres Durchsaugen von Luft die Produkte etwas getrocknet waren, wurde ein Glasstopfen mit angeschmolzener Glasröhre aufgesetzt und das Ganze in einem Thermostat bei ca. 70—80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gleichzeitig wurde, um eine Oxydation der abgeschiedenen Produkte zu verhindern, langsam Wasserstoff durch das Siebröhrchen geleitet. Das so erhaltene grauschwarze amorphe Pulver bestand aus Molybdän und Molybdänoxyden; es wurde der Reduktion nach der früher beschriebenen Methode unterworfen und so der Gehalt an Sauerstoff bestimmt.

Bei den verschiedenen Elektrolysen mit 2—8 Amper wurde ein Gehalt an Sauerstoff von 8—10% festgestellt, ohne dass sich eine weitere Abhängigkeit von der Stromstärke zeigte. 0,2832 gr Substanz verloren z. B. 0, 0234 gr Sauerstoff = 8,26%. Es liegt daher hier ein Gemisch von metallischem pulverförmigen Molybdän mit niederen Molybdänoxyden vor; eine Trennung derselben war nicht möglich, da das Pulver unter dem Mikroskop als eine einheitliche Masse erschien und mit Lösungsmitteln nichts erreicht wurde.

Die Abscheidung der Molybdänoxyde lässt sich leicht erklären; es wurde anfangs an der Kathode metallisches Molybdän abgeschieden, da aber der Schmelzpunkt desselben erst bei 1900° liegt, so geschah dies nicht in Form eines Regulus, sondern in ganz fein verteilter Form und so blieb es an der Kathode nicht haften, sondern wurde durch Konvektionsströme an die Anode geführt und dort wie an der Oberfläche der Schmelze wieder oxydiert.

Die Schmelze selbst, die wie die abgeschiedenen Produkte behandelt wurde, enthielt noch viel solche Produkte, die aber den abgeschiedenen entsprachen und keinen wesentlichen Unterschied zeigten. Die wässerige Lösung der Schmelze war jetzt stark alkalisch; wurde sie mit Salzsäure sauer gemacht, so färbte sie sich blau, vielleicht ein Zeichen, dass noch andere in Wasser lösliche zum Teil reduzierte Verbindungen entstanden waren. Nach dem Eindampfen dieser noch alkalischen Lösung wurde durch Glühen und Schmelzen des weissen Salzes wieder ein hell gefärbter oelartiger Schmelzfluss erhalten, aber jetzt schwammen darin noch einzelne Flocken herum, die herausgenommen schwarz erstarrten und nochmals niedere Molybdänoxyde darstellten.

Der Vorgang bei der Elektrolyse ist folgender:

$$3\ Na_2^{+} \qquad Mo\ O_4^{-}$$

werden durch den elektrischen Strom gespalten; die Kationen Na werden an der Kathode entladen und abgeschieden und wirken hier auf unverändertes Salz ein:

$$3\ Na_2 + Na_2\ MoO_4 = 4\ Na_2O + Mo.$$

Die Anionen MoO_4 werden an der Anode entladen und zerlegt:

$$3\ MoO_4 = 3\ MoO_3 + 3\ O$$

Mit diesen drei Molekülen MoO_3 können sich wieder drei Moleküle Na_2O zu normalem Natriummolybdat vereinigen, sodass Molybdän, Natriumoxyd und Sauerstoff als Produkte der Elektrolyse auftreten, wie es auch beobachtet wurde.

Zweiter Versuch.

Da bei den obigen Versuchen durch Konvektionsströme wieder viel von den abgeschiedenen Produkten sich oxydieren konnte, so wurde versucht, durch Diaphragmen eine Sonderung in Anoden- und Kathodenraum vorzunehmen, um so auch

die an der Anode und Kathode entstehenden Produkte getrennt zu erhalten. Daher wurde in den Platintiegel eine ca. 4 mm dicke poröse Magnesiaplatte eingestellt und möglichst fest an die Tiegelwand gepresst, sonst aber die gleiche Anordnung wie oben getroffen. Anfangs traten auch genau dieselben Erscheinungen auf; bald aber wurde die Schmelze im Kathodenraum immer dunkler und undurchsichtiger, während sie im Anodenraum immer gleich hell blieb. Zwischen Diaphragma und Kathode traten an der Oberfläche des geschmolzenen Salzes von Zeit zu Zeit deutlich wahrnehmbare Flammenerscheinungen auf, die von verbrennendem Natrium herrührten. Nachdem die Elektrolyse ca. $^1/_2$ Stunde im Gange war, wurden im Anodenraum an der Tiegelwand feste Massen abgeschieden und diese wuchsen immer mehr gegen die Anode zu, sodass der Versuch unterbrochen werden musste. Während des Abkühlens traten für ganz kurze Zeit im Anodenraum dieselben Flammenerscheinungen auf und es hatte den Anschein, als ob nun eine Bewegung von der Kathode zur Anode durch das Diaphragma hindurchgehe. Als die Schmelze erstarrt und aus dem Tiegel herausgenommen war, zeigte sich, dass im Kathodenraum die Schmelze nur schwach gelblich gefärbt und nur am Boden eine ganz dünne Schicht von schwarzen Produkten abgeschieden war, während an der Kathode nur wenig Substanz hängen geblieben war. Dagegen hatten sich im Anodenraum ziemlich viel schwarze Massen abgesetzt. Es hatte sich also von der Kathode vom Boden des Tiegels eine leitende Brücke gebildet und daher wurden die Produkte schon an der noch im Anodenraum befindlichen Tiegelwand abgeschieden. Ein Versuch, bei dem auch der Boden des Tiegels mit einer Magnesiaplatte belegt war, hatte denselben Erfolg, sodass also leitende Tiegel für diese Anordnung ungeeignet erschienen. Als aber mit einem nicht leitenden Porzellantiegel derselbe Versuch angestellt wurde, zerstörte das gebildete Natrium den Tiegel, sodass die Versuche mit Diaphragmen mangels eines richtigen Tiegelmaterials aufgegeben werden mussten.

Die abgeschiedenen Produkte hatten kein einheitliches Aussehen und bestanden aus einem grauschwarzen amorphen Pulver, das ganz dem beim ersten Versuch erhaltenen glich, dann

aber noch aus schwarzen metallischen Flittern, die noch etwas Natrium enthielten. Da sie aber weder durch Schlämmen noch durch Lösungsmittel getrennt werden konnten, so wurde nur der Gehalt an Sauerstoff bestimmt und bei 10,5 bis 12% gefunden. 0,1999 gr Substanz verloren z. B. 0,0210 gr Sauerstoff = 10,51% O. Diese schwarzen Flitter sind wahrscheinlich ähnlich den Wolframbroncen [1]) zusammengesetzt und können daher als Molybdänbroncen bezeichnet werden. Besonders charakteristisch für sie ist, dass sie im Wasser emporgewirbelt matten Seidenglanz zeigen und erst nach längerem Stehen sich zu Boden setzen.

Dritter Versuch.

Da ein Arbeiten mit Diaphragmen nicht durchführbar war, so wurde nun an der Kathode eine grössere Stromdichte angewendet, um dadurch vielleicht eine stärkere Reduktion zu erreichen und um den Einfluss der Konvektionsströme durch Emporziehen der Kathode möglichst zu verringern. Es wurde als Anode ein Platintiegel und als Kathode ein Eisenblech genommen und mit 5—6 Amper und 6—7 Volt elektrolysiert; der Elektrolyt wurde aber bald trübe, milchig und undurchsichtig und die abgeschiedene Substanz musste ungefähr alle 5 Minuten entfernt werden. Als bei 7 Amper ein ca. 0,8 mm starker Platindraht als Kathode angewendet und mit den abgeschiedenen Produkten allmählich hoch gezogen wurde, traten fortwährend kleine Explosionen mit deutlichen Funken von verbrennendem Natrium auf; es war hier also schon die oberste Grenze der Stromdichte erreicht.

Durch diese Elektrolysen wurden wieder schwarze metallische Flitter wie beim zweiten Versuch erhalten und ausserdem schwere violette Kristalle von Molybdändioxyd, MoO_2 [2]). Da eine Trennung nicht erreicht werden konnte, so wurde nur der Sauerstoffgehalt bestimmt und bei ca. 23% gefunden. 0,3219 gr Substanz verloren 0,0733 gr Sauerstoff = 22,77% O. Nach der Reduktion zeigte sich ein grauschwarzes amorphes Pulver, aus dem einzelne Kristalle herausschimmerten.

[1]) Siehe Seite 37.

[2]) Siehe Seite 14.

Vierter Versuch.

Da bei den vorher angestellten Versuchen durch Erhöhen der Stromdichte Produkte mit grösserem Sauerstoffgehalt, also eine geringere Reduktion erhalten wurde, so lag es nahe, die Stromdichte einmal recht gering zu nehmen. Es wurde also als Kathode ein Platintiegel und als Anode ein Platindraht gewählt und nur 1 Amper und 3 Volt eingeschaltet. Bald zeigten sich am Boden des Tiegels dunkle Flocken; wenn diese irgendwie aufgewirbelt wurden, so sah man an der Oberfläche mit deutlich hörbarem Knistern Natrium verbrennen. Die Produkte hatten sich am Platintiegel abgeschieden, hafteten aber nicht fest daran, sondern liessen sich mit der Schmelze entfernen. In Wasser zeigten sie ein schwarzes schwammiges Aussehen und enthielten nur ganz wenig violette Kristalle von Molybdändioxyd; getrocknet wurde ein grauschwarzes Pulver erhalten, das nur noch 5,72% Sauerstoff enthielt. 0,1137 gr Substanz verloren 0,0056 gr Sauerstoff = 5,72% O.

Das Resultat aller dieser Versuche mit normalem Natriummolybdat ist daher folgendes:

An der Anode wird gasförmig Sauerstoff abgeschieden, an der Kathode dagegen je nach der Anordnung Molybdän, aber nur pulverförmig, niedere Molybdänoxyde, wie MoO und MoO_2 und dann noch natriumhaltige schwarze Flitter, die aber nicht rein erhalten werden konnten. Bemerkenswert aber ist, dass bei Erhöhung der Stromdichte Produkte mit mehr Sauerstoff, bei möglichster Erniedrigung derselben solche mit ganz wenig Sauerstoff, also beinahe reines Molybdän erhalten wurde.

Das normale Ammoniummolybdat kann nicht geschmolzen werden, da es sich zersetzt; von dem normalen Kaliummolybdat aber ist anzunehmen, dass es im Prinzip die gleichen Eigenschaften wie das Natriumsalz zeigt, sodass auch hier fast die gleichen Produkte erhalten würden; daher wurde es nicht näher untersucht.

II. Elektrolyse von Natriumheptamolybdat.

Das Molybdän bildet wie das Chrom ausser den normalen oder neutralen Molybdaten auch noch saure oder Poly-Molybdate, die als Verbindungen von neutralen Molybdaten mit MoO_3 angesehen werden können. Bei diesen ist daher viel mehr Säure als Base vorhanden und deshalb war zu erwarten, dass bei der Elektrolyse dieser Molybdate andere Produkte erhalten würden. Namentlich müssen sie uns einen Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss das Verhältnis von Na_2O zu MoO_3 hat und ob dadurch, dass die Konzentration an Molybdäntrioxyd an der Kathode eine viel grössere ist, mehr Molybdän oder tiefere Oxydationsprodukte zur Abscheidung kommen. Um also hier möglichst rasch ein klares Bild zu erhalten, wurde nicht erst ein Di- oder Tri-Molybdat, sondern sofort das Natriumheptamolybdat untersucht.

Ullik[1]) stellte dieses Salz mit 22 Molekülen Kristallwasser aus wässrigen Lösungen her. Für diese Untersuchungen wurden die nach der Gleichung:

$$3\ Na_2CO_3 + 7\ MoO_3 = Na_6\ Mo_7O_{24} + 3\ CO_2$$

nötigen Mengen in einem Platintiegel geschmolzen; nach dem Erkalten war die Masse gelblich-braun, löste sich sehr leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser; die Lösung war sauer. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 700°.

Erster Versuch.

Nach mehreren Versuchen, bei denen sich insbesondere eine Kathode aus Eisen[2]) als vollständig unpraktisch erwies, zeigte sich eine Anode und Kathode von Platin als geeignet, wenngleich auch sie stark angegriffen wurden. Das geschmolzene Natriumheptamolybdat wurde bei ca. 750° mit 7 Amper und ca. 6 Volt 6 Stunden lang elektrolysiert. Es gelang die Kathode ganz langsam in die Höhe zu ziehen, wenn sich ein Klumpen angehängt hatte; meist wurde alle 5—10 Minuten

[1]) Journ. f. pr. Ch. 144. 219

[2]) Sie wurde in der sauren Schmelze einfach aufgelöst und beim Lösen der Schmelze wurden Kristalle von Eisenoxyd gefunden.

die abgeschiedene Substanz entfernt An der Anode trat wie immer Sauerstoffentwicklung auf. Die erhaltenen Produkte wurden zuerst durch Auskochen mit Wasser von Schmelze und dann mit einer heissen Ammoniaklösung von Molybdäntrioxyd befreit. Zurück blieb ein schweres violettes Kristallpulver von MoO_2. In der Schmelze selbst war nur wenig Molybdändioxyd vorhanden. Die Analyse ergab: 0,6502 gr der Substanz verloren durch Reduktion 0,1632 gr Sauerstoff = 25,10% O und von 0,1962 gr wurden 0,2204 gr MoO_3 erhalten = 74,89% Mo, während MoO_2 theoretisch 25,58% O und 74,42% Mo enthält. Zu bemerken ist noch, dass diese Produkte noch geringe Mengen von Platinmohr enthielten. Dieses Platin lässt sich aus einer neutralen Molybdänlösung durch Erhitzen mit Natriumformiat fällen, ohne dass auch Molybdän mit ausfällt.

Zweiter Versuch.

Im folgenden Versuch sollte das eine Extrem angewandt werden: Hohe Stromdichte, hohe Stromstärke und stark saure Schmelze. Es wurde daher der Platintiegel als Anode und ein Platindraht mit 0,5 mm Durchmesser als Kathode benützt und mit 20 Amper gearbeitet, sodass damit eine kathodische Stromdichte von ca. 40 Amper pro qcm erreicht wurde. Anfangs trat starke Sauerstoffentwicklung auf und an der Kathode wurden mächtige Klumpen abgeschieden, die wieder entfernt wurden. Durch den starken Strom trat eine intensive Erhitzung des Elektrolyten ein, sodass er von aussen fast gar nicht geheizt zu werden brauchte. Nach einer halben Stunde hörte aber allmählich die Gasentwicklung auf und es wurde keine an der Kathode haftende Substanz mehr abgeschieden. Infolge Bildung von Konvektionsströmen, wobei die Produkte durch Nebelbildung vollständig im Elektrolyten gelöst blieben, dann durch Wirbelbewegung und Diffusion wieder an die Anode gelangten und dort mit dem abgeschiedenen Sauerstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Elektrolyten reagierten, ging der Strom nutzlos durch und bewirkte nur dessen Erwärmung. Die anfangs an der Kathode und in der Schmelze abgeschiedenen Produkte waren wieder schwere Kristalle von Molybdändioxyd.

III. Elektrolyse von Baryumheptamolybdat.

Da von den normalen Erdalkalimolybdaten keines schmelzbar ist, so wurde wenigstens das schmelzbare Baryumheptamolybdat, $Ba_3\ Mo_7\ O_{24}$, untersucht. Nach Swanberg und Struve[1]) wurde es durch Fällen einer Ammoniummolybdatlösung mit Baryumchloridlösung gewonnen, durch starkes Glühen vollständig wasserfrei gemacht und dann bei ca. 700° geschmolzen. Nach dem Erkalten zerfiel die Schmelze zu einer pulverigen graugrünen Masse mit glimmerartigen Kristallen, die sich in verdünnter Salzsäure lösten. Dieses Salz wurde nun mit zwei Elektroden aus Platin bei ca. 750° mit 8 Amper und 5—6 Volt 4 Stunden lang elektrolysiert und die abgeschiedenen Produkte immer wieder entfernt. Diese wurden mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht; zurück blieb ein schweres violettes Kristallpulver von Molybdändioxyd. 0,4651 gr Substanz verloren 0,1160 gr Sauerstoff = 24,91% O.

Es wurde also bei allen untersuchten Polymolybdaten als einzig gewinnbares Produkt unter den verschiedensten Anordnungen, Stromstärken und Stromdichten immer wieder Molybdändioxyd erhalten.

Von den dazwischen liegenden Di-, Tri-, Tetra, Penta- und Hexa-Molybdaten, die wegen Mangel an Zeit nicht untersucht wurden, wären voraussichtlich auch ähnliche Produkte erhalten worden, indem die Menge des gebildeten Molybdän immer mehr abgenommen und die vom Molybdändioxyd immer mehr zugenommen hätte. Es würde sich also mit dem Anwachsen des Gehaltes an Molybdäntrioxyd auch die abgeschiedene Menge von Molybdändioxyd vermehrt haben.

IV. Elektrolyse von Natriummolybdat.

Aus den bisher erhaltenen Resultaten geht hervor: Wenn der Gehalt an Säure gegenüber der Base und die Stromdichte

[1]) Journ. pr. Ch. 44. 286.

erhöht wird, so werden höhere Molybdänoxyde erhalten, durch Erhöhung des Gehaltes an Base gegenüber der Säure aber und durch Verringerung der Stromdichte werden niedere Oxyde und fast reines Molybdän abgeschieden. Wenn also bezweckt werden soll, auf diesem Wege reines Molybdän herzustellen, so konnte dies nur durch recht geringe Stromdichten und aus solchen Schmelzen geschehen, in denen der Gehalt an Base gleich dem an Säure oder noch grösser ist.

Fünfter Versuch.

Um ein Salz zu erhalten, in dem mehr Base als Säure vorhanden ist, wurden nach der Gleichung:

$$2\ Na_2CO_3 + MoO_3 = Na_2\ MoO_4 + Na_2CO_3 + CO_2$$

äquivalente Mengen zusammengeschmolzen; das zweite Moleküle $Na_2\ CO_3$ kann dabei als Zusatz gedacht werden, der eventuell den Schmelzpunkt erniedrigt. Das geschmolzene Salz erstarrte zu einer weissen Masse mit einem Schmelzpunkt von ca. 700°.

Nach vielen Versuchen erwiesen sich Platintiegel, dann auch Nickel-, Silber- und Graphittiegel, sowie natürlich Quarz- und Porzellantiegel, ebenso Elektroden aus Platin und Retortengraphit als gänzlich unbrauchbar. Daher wurde ein 4,5 cm hoher und 6 cm weiter Tiegel aus getriebenem Eisen und Elektroden von Eisen angewendet. Bei dieser Anordnung wurden bei 5 Amper an der Eisenkathode ziemlich viele grauschwarze Produkte erhalten und als diese entfernt wurden, waren darin noch erbsengrosse Klumpen von geschmolzenem Natrium eingelagert. Sonst hatten die Produkte ein grauschwarzes Aussehen, enthielten Spuren von Eisen und ca. 12% Sauerstoff. Daher wurde jetzt der Eisentiegel zur Kathode gemacht und als Anode ein Eisendraht in die Schmelze eingetaucht und nun mit einem Strom von 2 Amper und 3 Volt 7 Stunden lang elektrolysiert. Das Resultat war ein grauschwarzes amorphes Pulver, das ganz geringe Mengen von Eisen und nur noch 3,23% Sauerstoff enthielt. 0,2256 gr Substanz verloren 0,0073 gr Sauerstoff = 3,23% O. Eisen war in allen diesen Produkten als Verunreinigung vorhanden, meist nur in geringen Mengen, in besonderen Fällen namentlich bei starker Spannung war es aber bis zu 30% in den ab-

geschiedenen Massen enthalten. Es liess sich weder mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure, noch mit anderen Lösungsmitteln daraus entfernen, im Gegenteil, es wurde dabei auch das sonst schwer lösliche Molybdän leicht mitgelöst. Ein Versuch, das Eisen aus dem Pulver mittels eines Magneten zu ziehen, scheiterte ebenfalls, da alle abgeschiedenen Produkte, die Eisen enthielten, sich als magnetisch erwiesen. Man muss daher annehmen, dass das Eisen mit dem Molybdän legiert ist. Der Gehalt an Eisen liess sich aber leider nicht vermeiden, da kein geeignetes anderes Tiegelmaterial gefunden wurde. Auch Tiegel aus Magnesia sind nach den Untersuchungen, die bei den Vanadaten angestellt wurden, bei alkalischen Schmelzen nicht zu gebrauchen. Zirkondioxydtiegel, die eventuell dazu hätten verwendet werden können, wurden leider nicht erhalten, da die Berliner A. E. G. ihre Herstellung eingestellt hat.

Sechster Versuch.

Da die Metalle ein grosses gegenseitiges Auflösungsvermögen besitzen, so wurde bei diesem Versuch nach dem Patent von Acker[1]) ein Bleiregulus als Kathode benützt, der das gebildete Molybdän aufnehmen und so vor weiterer Oxydation schützen sollte. In einem Porzellantiegel wurde Natriummolybdat geschmolzen, dann Blei eingetragen, das sich in einem Regulus zu Boden setzte, aber ganz gut durch die Schmelze sichtbar war. Dann wurde ein mit dem negativen Pol verbundener Eisendraht, der gegen die Schmelze mittels einer Quarzröhre isoliert war, in den Bleiregulus getaucht und als Anode ein Platinblech benützt. In der Schmelze zeigten sich bald schwarze Schlieren von aufgelöstem Blei. Nun wurde mit 1 Amper und 3,5 Volt eine Stunde lang elektrolysiert. Nach einiger Zeit wuchsen von dem Bleiregulus abgeschiedene Massen gegen die Anode zu, gegen Schluss wurde ein Aufflackern von verbrennendem Natrium bemerkt. Es hatten sich rings um den Bleiregulus und auch am Boden des Tiegels schwarze Massen abgeschieden. Der Bleiregulus wurde durch

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie. I. p. 542. (1895).
II. p. 431. (1896).
III. p. 393. (1898).

Auskochen mit Wasser und Abbürsten von jeder Spur von Schmelze befreit, dann in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom, um jede Oxydation zu vermeiden, geschmolzen und so ein ganz reines Produkt gewonnen. Es enthielt aber keine Spur von Molybdän; dagegen wurde Wasser, in das der Bleiregulus einige Zeit gebracht wurde, von Phenolphtalein rot gefärbt, ein Zeichen, dass das Blei noch Natrium enthielt. Das abgeschiedene grauschwarze amorphe Pulver enthielt noch 5,1 % Sauerstoff. 0,0942 gr Substanz verloren 0,0048 gr Sauerstoff = 5,1 % O. Es wurde also das gebildete Molybdän in dem Bleiregulus nicht gelöst, sondern schied sich ausserhalb desselben ab, während Natrium in denselben eindrang.

V. Elektrolyse von Kalium-Natriummolybdat.

Ullik[1]) gibt an, dass Kaliumnatriummolybdat, $K_2MoO_4 \cdot 2\,Na_2MoO_4$ schon unter Rotglut schmelze, weshalb angenommen wurde, dass sein Schmelzpunkt noch unter dem der anderen Molybdate liege. Gemäss der Formel:
$K_2CO_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,MoO_3 = K_2MoO_4 \cdot 2\,Na_2MoO_4 + 3\,CO_2$
wurden nach Ullik äquivalente Mengen zusammengeschmolzen; die Masse erstarrte gelbbraun kristallinisch und löste sich in Wasser leicht auf. Der Schmelzpunkt lag aber nicht tiefer, sondern auch bei ca. 700°.

Es wurde nun mit dem Platintiegel als Anode und einem Eisenblech als Kathode bei ca. 750° mit 5 Amper und 4 Volt 4 Stunden lang elektrolysiert und die abgeschiedenen Produkte alle 10 Minuten entfernt. Als diese dann mit Wasser ausgekocht waren, zeigte sich wieder ein Gemisch von schwarzen metallischen Flittern[2]), die emporgewirbelt Seidenglanz zeigten, mit einem amorphen Pulver, das in Wasser zum Teil Flocken bildete. Diese Flitter enthielten noch Natrium und Kalium, konnten aber weder durch Schlämmen noch durch Lösungsmittel rein gewonnen und so analysiert werden. Der Sauerstoffgehalt wurde zu 24 % gefunden. 0,3141 gr Substanz verloren 0,0755 gr Sauerstoff = 24,04 % O.

[1]) Ann. Pharm. 144. 339.

[2]) Siehe Seite 11.

VI. Elektrolyse von Zinkmolybdat.

Es ist leicht möglich, dass bei der Elektrolyse von Molybdaten der Schwermetalle Legierungen mit Molybdän entstehen könnten. Daher wurde das schwer schmelzbare Zinkmolybdat, $ZnMoO_4$, der Elektrolyse unterworfen. Nach Schultze[1]) wurden 2 Teile Na_2MoO_4, 3 Teile $ZnCl_2$ und 6 Teile NaCl zusammengeschmolzen, dann in Wasser gelöst, um das überschüssige Natriumchlorid zu entfernen; das zurückbleibende Zinkmolybdat wurde ausgewaschen, getrocknet und geglüht. So wurde ein rein weisses Salz erhalten, das über dem Gebläse erst bei ca. 900° schmolz und das in verdünnter Salzsäure löslich war. Es wurde mit einem Gebläse erhitzt, mit einer Anode aus Platinblech und einer Kathode aus Eisenblech bei 4 Amper und 5 Volt zwei Stunden lang unter starkem Schäumen elektrolysiert. Die abgeschiedenen Massen entfernte ich alle 5 Minuten. Diese wurden mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und so ein eisengraues schweres Kristallpulver erhalten, das selbst nach stundenlangem Auskochen mit Salzsäure immer noch, wenn auch geringe Mengen von Zink enthielt. Die Reduktion ergab 22,88% Sauerstoff. 0,5209 gr Substanz verloren 0,1192 gr Sauerstoff = 22,88% O. Diese Kristalle zeigten sich vollständig verschieden von den früher erhaltenen Kristallen von MoO_2. Da der Gehalt an Zink beim Auskochen mit Salzsäure sich immer mehr verringerte, so konnte leider kein Produkt erhalten werden, bei welchem man sicher war, dass die letzten Reste von Zink als Verunreinigung entfernt und noch kein Zink, das eventuell eine Legierung oder Verbindung mit Molybdän bildete, aufgelöst wurde.

VII. Einwirkung von metallischem Natrium auf Natriummolybdat.

Bei der Elektrolyse von Natriummolybdat wird an der Kathode primär metallisches Natrium in fein verteilter Form abgeschieden und dieses wirkt auf die in nächster Nähe der

[1]) Ann. 126. 49.

Kathode befindliche Schmelze ein. Daher ist es ganz interessant einmal zu untersuchen, wie ohne elektrischen Strom metallisches Natrium, das in kleinen Stücken in das geschmolzene Salz eingetaucht wird, auf dieses wirkt. In einem Silbertiegel wurden ca. 15 gr Natriummolybdat geschmolzen und nun dazu 3 gr Natrium langsam gegeben. Dasselbe verbrannte zum grössten Teil mit hell leuchtender Flamme, die Schmelze wurde nach jedem eingetragenen Stück etwas dunkler, hellte sich aber nach längerem Erhitzen wieder ganz auf und war dann wie anfangs rein durchsichtig. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einer gelblich-weissen, sehr harten Masse, löste sich aber in Wasser auf; zurückblieben nur einzelne glänzende Teile von Silber. Es fand daher durch das Natrium keine Reduktion statt. Allerdings wird ja sehr viel davon beim Eintragen sofort oxydiert, namentlich bei so hoher Temperatur, aber immerhin hätte wenigstens ein kleiner Teil davon einwirken können. Da dies aber nicht der Fall war, so kann man sich die Wirkung des bei der Elektrolyse entstandenen Natriums nur durch die feine Verteilung und durch die Unmöglichkeit sich wieder zu oxydieren, erklären. Diese Folgerung würde auch mit der durch die Elektrolyse gefundenen Tatsache übereinstimmen, dass nämlich bei einem Ueberschuss von Natrium und recht geringer Stromdichte an der Kathode die Schmelze am weitesten reduziert wird; denn wenn der Platintiegel als Kathode dient, dann hat auch das Natrium am wenigsten Gelegenheit, sich zu oxydieren; bei grösserer Stromdichte und bei anderer Anordnung dagegen wurde die Oxydation von Natrium oft beobachtet und dann wurden auch stets höhere Molybdänoxyde erhalten.

VIII. Messung der Stromausbeute.

Um ein Bild zu gewinnen, wieviel von dem aufgewendeten Strom Zersetzung bewirkte, wurde auch eine Messung der Stromausbeute vorgenommen. Es wurde zu diesem Zwecke der an der Anode entwickelte Sauerstoff mit der Menge Knallgas verglichen, die in einem in denselben Stromkreis eingeschalteten

Knallgasvoltameter entstand. Bei 100% Ausbeute hätte an Sauerstoff der dritte Teil vom Knallgas entwickelt werden müssen.

In einem U-Rohr[1]) aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, das 15 cm hoch war und 1 cm innere Oeffnung hatte, wurde Natriummolybdat mit 2 Bunsenbrennern geschmolzen. Beide Schenkel wurden mit eisernen Klammern festgehalten, gegen die Heizgase und Wärmestrahlung der obere Teil mit Asbestplatten und Asbestschnüren gut abgedichtet; um aber auf den Anodenschenkel einen gut schliessenden Gummistopfen aufsetzen zu können, musste dieser mittels eines dünnen Bleirohres mit Wasser fortwährend gekühlt werden. Durch diesen Stopfen war als Anode ein ca. 0,8 mm starker Platindraht luftdicht geführt und ausserdem eine Glasröhre, die zum Auffangapparat für Sauerstoff führte. Dieser war 80 cm von der Heizquelle entfernt und durch eine Glasplatte möglichst gegen Wärmestrahlung geschützt. Als Kathode diente ein gleicher Platindraht. Ausserdem war noch ein Regulierwiderstand und ein Ampermeter in den Stromkreis geschaltet, den 5 Akkumulatoren mit 10 Volt Klemmspannung lieferten.

So wurde nun mit 0,5 Amper elektrolysiert. An der Anode wurde langsam Sauerstoff entwickelt, an der Kathode Substanz abgeschieden; bald aber gingen Schlieren von der Kathode weg, färbten die Umgebung rotbraun und diese zerstäubten Metallnebel senkten sich immer tiefer und stiegen dann bis zur Anode empor, sodass die vorher hellgelbe Schmelze vollständig gleichmässig dunkelbraun gefärbt war. Es musste sorgfältig darauf Acht gegeben werden, dass der an der Kathode abgeschiedene Klumpen ja nicht die Glasröhre berührte, weil sonst das dabei entstandene Natrium diese zerstört hätte. Von 5 Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

I.	12,0 ccm	O	entsprachen	43,5 ccm	Knallgas	= 83,76 %
II.	13,8 ccm	„	„	44,5 ccm	„	= 93,05 %
III.	16,0 ccm	„	„	69,6 ccm	„	= 68,97 %
IV.	18,0 ccm	„	„	67,4 ccm	„	= 80,10 %
V.	12,0 ccm	„	„	42,0 ccm	„	= 85,71 %

was im Mittel eine Stromausbeute von 82,12% ergibt. Nach dem zweiten Versuch wurde an der Anode frisches Natriummolybdat

[1]) Siehe Fig. I.

eingetragen und daher der Versuch ein wenig unterbrochen. Inzwischen aber hatte die Schmelze Zeit gehabt wieder Sauerstoff zu absorbieren. Auch während der kurzen Zeit der einzelnen Ablösungen, bei denen nur der Strom unterbrochen wurde, war immer das Volumen des abgeschiedenen Sauerstoffs um 0,2 bis 0,3 ccm zurückgegangen.

Die erhaltenen Produkte waren einmal eine schwarze schwammige Masse mit 10% Sauerstoff und dann violette schimmernde Kristalle von Molybdändioxyd, die wenigstens einigermassen durch Schlämmen getrennt und so bestimmt werden konnten. Wahrscheinlich war bei dem ersteren Produkt noch sehr viel MoO_2 dabei, wenn nicht am Ende aller Sauerstoff von ihm herrührte. 0,2200 gr Substanz verloren 0,0227 gr Sauerstoff = 10,08% O.

Der Versuch wurde durch Durchschmelzen der Glasröhre unterbrochen.

IX. Zersetzungsspannung von Natriummolybdat.

Um zu bestimmen, welche Spannung mindestens an die Elektroden angelegt werden müsse, um eine Zersetzung des normalen Natriummolybdats herbeizuführen, führte ich auch eine Messung der Zersetzungsspannung aus.

Die Untersuchung wurde mit zwei feinen Spitzen aus Platin, wie sie R. Lorenz und J. Sacher[1]) angewendet hatten, vorgenommen. Die Elektroden tauchten nur mit den Spitzen in einer Entfernung von 1 cm in das in einem Platintiegel geschmolzene reine Natriummolybdat ein, das möglichst konstant bei 750° gehalten wurde. Als Stromquelle dienten zwei Akkumulatoren mit 4 Volt Klemmspannung. Nur wenn diese Platinspitzen ganz wenig die Oberfläche der Schmelze berührten und jede Erschütterung ferngehalten wurde, konnten bei den Messungen übereinstimmende Werte erhalten werden.[2]) Darauf wurde mit Hilfe eines Kapillarelektrometers der genaue Wert durch Kompensation ermittelt. Als Zersetzungsspannung wurde gefunden: **1,15 Volt.**

[1]) Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 385. 1901.

[2]) Siehe Fig. II.

Zusammenfassung.

Das Gesamtresultat der angestellten Elektrolysen von geschmolzenen Molybdaten ist daher folgendes:

1. Bei dem normalen Natriummolybdat wurden je nach den Anordnungen und Stromverhältnissen Molybdän gemischt mit niederen Molybdänoxyden, natriumhaltige Molybdänverbindungen und Molybdändioxyd erhalten; das Molybdän wurde nicht in einem Regulus, sondern in Pulverform abgeschieden und von einem Bleiregulus nicht aufgenommen.
2. Bei dem alkalischen Natriummolybdat wurde ebenfalls Molybdän gemischt mit niederen Molybdänoxyden erhalten und zwar ging hiebei mit ganz geringer kathodischer Stromdichte die Reduktion am weitesten, da so fast reines Molybdän erhalten wurde.
3. Bei den untersuchten Heptamolybdaten wurde immer Molybdändioxyd abgeschieden.
4. Aus allen Versuchen geht klar hervor: Je grösser der Gehalt an Base, im Vergleich zur Säure, und je geringer die Stromdichte ist, desto mehr wird reines Molybdän erhalten; je höher aber die Stromdichte und je grösser der Gehalt an Säure gegenüber der Base ist, desto mehr und desto höhere Molybdänoxyde werden abgeschieden.

B. Elektrolyse geschmolzener Vanadate.

Darstellung von Vanadinpentoxyd.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Vanadaten ist das im Handel erhältliche Ammoniummetavanadat, $NH_4 VO_3$. Dieses Produkt, von Kahlbaum bezogen (puriss.), enthielt aber noch geringe Verunreinigungen von Eisenoxyd, Tonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure. Nach Roscoe[1]) und Fischer[2]) verliert es durch Umkristallisieren erstere drei Vereinigungen vollständig; daher wurde es unter Zusatz von Ammoniak dreimal aus heissem Wasser umkristallisiert und war dann davon frei. Aus diesem möglichst fein gepulverten Ammoniumvanadat erhielt ich durch langsam steigende Erwärmung in einer geräumigen Platinschale, die auf Asbestplatten gestellt war, das Vanadinpentoxyd, V_2O_5. Die Substanz wurde nach einander braun, rubinrot, stahlblau und endlich ziegelrot, welches die charakteristische Farbe von Vanadinpentoxyd in der Hitze ist. Dabei achtete ich sorgfältig darauf, dass das Salz nicht zu schmelzen anfing, bevor nicht alles Ammoniak verflüchtigt war. Dies so erhaltene Vanadinpentoxyd befreite ich durch Abrauchen mit Flussäure noch von Kieselsäure.[3]) Nach dem Schmelzen erstarrte es in schönen spiessigen, gelbroten Kristallen, ein Zeichen, dass es vollständig rein war. Durch Zusammenschmelzen mit Karbonaten oder Oxyden konnten daraus alle notwendigen Vanadate hergestellt werden, so das Natriummetavanadat durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumkarbonat entsprechend der Formel:

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 = 2\ Na\ VO_3 + CO_2.$$

Aehnlich wurden die Pyro-, Ortho- und Poly-Vanadate dargestellt, wie das später beschrieben wird.

---

[1]) Ann. Chem. Suppl. 6. p. 85.

[2]) Diss. Rostock 1894.

[3]) Holverscheit. Diss. Berlin p. 6—7. 1890.

Analytische Methoden.

1. massanalytisch.

Für die Analyse der bei der Elektrolyse erhaltenen Produkte war es sehr wesentlich eine Methode anzuwenden, welche möglichst rasch und genau und möglicht vielseitig Aufschluss über das vorliegende Produkt gibt und welche es selbst bei stark verunreinigten Präparaten noch erlaubt, wenigstens einigermassen sichere Schlüsse zu ziehen. Eine solche ist die titrimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat. Diese gibt nach Hensen[1]) sehr gute Resultate. Die schwefelsaure Vanadinlösung wurde in der Siedehitze mit soviel schwefliger Säure versetzt, bis die Lösung rein blau war (die Farbe einer Kupfersulfatlösung); die Vanadinsäure wurde dabei zu Vanadylsalz reduziert:

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3.$$

Hierauf setzte ich das Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd fort bis die überschüssige schweflige Säure völlig vertrieben war. Es wurde dann bei 60—80° mit einer Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert, welche sehr scharf auftrat, wenn alles V_2O_4 oxydiert war und wenn in genügender Verdünnung gearbeitet wurde. Die K Mn O_4-Lösung wurde mit V_2O_5 eingestellt.[2]) Dazu wurden einige Gramm peinlich gereinigt, dreimal mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht und so jede Reduktion vermieden. 3,2433 gr davon wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, zu Vanadylsalz reduziert und zu einem Liter verdünnt; davon wurde mit je 50 ccm entsprechend 0,162165 gr V_2O_5 die Lösung eingestellt.

Bei der Analyse der erhaltenen Produkte erwies sich ein Apparat, den Prandtl[3]) angibt, als sehr geeignet und weil mit demselben die meisten erhaltenen Produkte bestimmt wurden, so sei er hier kurz skizziert:

In dem Kolben A (Fig. III) von ca. 300 ccm Inhalt befanden sich ca. 100 ccm Schwefelsäure (ein Teil Schwefelsäure zu zwei Teilen Wasser); dazu liess ich von B Natrium-

[1]) Diss. Aachen 1909. p. 59.

[2]) Prandtl. Ztschr. f. anorg. Chem. 56. 189.

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. 56. 173.

bicarbonatlösung fliessen, um durch das entwickelte Kohlendioxyd alle Luft zu verdrängen. Dann wurde die Substanz eingetragen, rasch wieder der gut eingeschliffene Glasstopfen C aufgesetzt und nun über einem Drahtnetz solange erhitzt, bis alles gelöst war. Da auch im Kolben D sich Natriumbicarbonatlösung befand, so konnte beim Abkühlen nie ein dauerndes Vacuum entstehen, weil die aus der Vorlage angesogene Lösung mit der Schwefelsäure sofort Kohlendioxyd entwickelte. Der Glasstopfen C wurde mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmiert; man muss nämlich sorgfältig vermeiden, die schwefelsaure Vanadinlösung mit organischen Substanzen in Berührung zu bringen, weil diese die Vanadinlösung reduzieren könnten. Da also auch der Sauerstoff der Luft ausgeschlossen war, so konnten die erhaltenen Oxyde gelöst werden, ohne dass man irgend welche Oxydation oder Reduktion hätte befürchten müssen.

Es war bei der massanalytischen Bestimmung sehr angenehm, dass die Vanadinoxyde in wässriger Lösung meist eine charakteristische, leicht erkennbare Farbe besitzen; so ist die Lösung von Vanadinoxyd violett, die von Vanadintrioxyd grün und die von Vanadintetroxyd blau, während die Lösung von Vanadinpentoxyd farblos bis schwachgelblich ist. Natürlich gibt es bei den verschiedenen Oxydationsstufen auch Zwischenstufen, die wieder ihre besondere Mischfarbe haben. Das Vanadin zeigt weiter die Eigentümlichkeit, dass zwei verschiedene Oxydationsstufen sich ins Gleichgewicht setzen, wenn sie in gleicher Menge vorhanden sind; so geben gleiche Mengen von Vanadintrioxyd und Vanadinpentoxyd zusammen die blaue Farbe von Vanadintetroxyd.

Wenn nun die Oxydationsstufe bestimmt werden sollte, so wurde die schwefelsaure Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, dann mit schwefliger Säure zu Vanadylsalz reduziert und nun nochmals vollständig oxydiert. Mittels der dabei auftretenden Farben konnte genau die Oxydationsstufe und das Verhältnis zu Vanadintetroxyd, sodann aber auch der Gehalt an Vanadin festgestellt werden. Man musste dabei aber die Kaliumpermanganatlösung ganz langsam zufliessen lassen, um ja jede Farbennuance richtig zu erkennen.

Die von mir angewandten Bezeichnungen der Vanadinoxyde sind folgende:

V_2O	Vanadinoxydul.
V_2O_2 (VO)	Vanadinoxyd oder Vanadooxyd.
V_2O_3	Vanadintrioxyd oder Vanadioxyd.
V_2O_4	Vanadintetroxyd oder Vanadyloxyd.
V_2O_5	Vanadinpentoxyd.

2. gewichtsanalytisch.

Ausser der massanalytischen Methode war auch, namentlich bei natriumhaltigen Produkten, eine gewichtsanalytische notwendig. Von den gebräuchlichen bezeichnet Hensen[1]) die Ausfällung als Quecksilbervanadat als die beste. Es wurde nach Radau[2]) die Vanadinlösung mit Ammoniak neutralisiert, sodass sie nur noch schwach sauer war und dann solange Quecksilbernitrat zugegeben, bis sich der orangegelbe Niederschlag zu Boden setzte und sich nicht mehr vermehrte. Hierauf fügte ich nochmals Ammoniak hinzu, sodass die Flüssigkeit nunmehr schwach basisch reagierte. Der hiedurch schwarz gewordene Niederschlag setzte sich nach einiger Zeit ab und liess sich gut filtrieren. Mit Wasser, dem man einige Tropfen Quecksilberlösung zugefügt hatte, wurde dann ausgewaschen. Aus dem angesäuerten Filtrat fällte ich mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilber aus und bestimmte das Natrium im Filtrat als Natriumsulfat. Das Filter samt dem Niederschlag von Quecksilbervanadat wurde zuerst vorsichtig getrocknet und nun bei allmählich gesteigerter Hitze verascht. Der Rückstand wurde geglüht, wobei sich alles Quecksilber verflüchtigte, während das Vanadin als Vanadinpentoxyd zurück blieb. Dieses wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und dann vorsichtig abgeraucht, um eventuell durch die Kohle des Filters reduziertes Vanadinpentoxyd wieder zu oxydieren.

[1]) Diss. Aachen. 1909. p. 59.

[2]) Diss. Berlin. 1888. p. 58.

I. Elektrolyse von Natrium-Metavanadat.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Vanadate handelte es sich zuerst darum Salze zu finden, die bei nicht zu hohen Temperaturen schmelzen und von diesen waren vorerst auch nur die am einfachst zusammengesetzten näher zu untersuchen. Am niedrigsten schmelzen und am leichtesten darzustellen sind nun die Alkalivanadate, von denen das Natriummetavanadat, $NaVO_3$, die einfachste Zusammensetzung hat ($Na_2O.\ V_2O_5$), und in wässrigen Lösungen sich am beständigsten zeigt. Daher wurden mit ihm auch die ersten und wichtigsten Versuche ausgeführt.

Roscoe[1]) und Norblad[2]) hatten dieses Salz aus wässrigen Lösungen hergestellt. Ich gewann es auf die analoge Weise, wie Radau[3]) das Kaliummetavanadat herstellte, durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumkarbonat, gemäss der Formel:

$$V_2O_5 + Na_2\ CO_3 = 2\ NaVO_3 + CO_2.$$

Es erwies sich als sehr vorteilhaft das angewandte Vanadinpentoxyd vor dem Zusammenschmelzen mit Natriumkarbonat vollständig zu schmelzen. Geschieht dies nicht, so wird das staubförmige Vanadinpentoxyd durch das entwickelte Kohlendioxyd in die Höhe gerissen und führt so zu Verlusten. Carnelley[4]) gibt als Schmelzpunkt $562 \pm 5{,}5^0$ an. Da die erkaltete Masse nicht aus dem Platintiegel herausgebracht werden konnte, so wurde sie nochmals geschmolzen und dann sofort in eine grössere Platinschale gegossen. Bei späteren Versuchen wurde dazu eine Quarzplatte benützt; da sich die glutflüssige Masse an der kalten Platte sofort abkühlt und

[1]) Ann. Suppl. 8. 107.
[2]) Upsala. Univers. Arskrift 1874.
[3]) Diss. Berlin 1888 p. 5.
[4]) Journ. Chem. Soc. 33. 273.

erstarrt, so braucht man weder ein Hinunterlaufen befürchten, noch wird die Quarzplatte angegriffen. Selbst bei stark alkalischen Schmelzen ist dies nicht der Fall; die abgekühlte Masse lässt sich vielmehr ohne Mühe wegnehmen und klebt nie fest. Die so erhaltene Substanz zeigte nach dem Zerkleinern genau wie bei Prandtl[1]) grünlich-graue glimmerartige Blätter und löste sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser.

Erster Versuch.

Dieses Natriummetavanadat wurde in einem Platintiegel, der ca. 15 ccm fasste und in einen kleinen Ofen aus Chamottesteinen eingebaut war, über einem Bunsenbrenner geschmolzen. Dann tauchte ich zwei Elektroden aus Platinblech in einer Entfernung von ca. 2 cm ein und schickte einen Strom von 2 Amper und 2,5—3 Volt hindurch. Es trat sofort an der Anode eine starke Sauerstoffentwicklung auf, wodurch die Schmelze an der Oberfläche zu schäumen anfing und Substanz verspritzt wurde; bald aber liess die Gasentwicklung etwas nach und blieb dann ziemlich konstant. Nach einiger Zeit hatte sich an der Kathode Substanz abgeschieden, die in teigigem Zustande an derselben haftete. Beim Herausziehen der Elektrode erstarrte sie zu einer dunkelgraublau bis schwarz metallisch aussehenden Masse, an der deutlich Kristallbildung zu sehen war. Diese abgeschiedene Substanz wurde entfernt und weiter elektrolysiert, wobei anfangs wieder ein starkes Schäumen auftrat. So befreite ich die Kathode alle 10—15 Minuten von der abgeschiedenen Masse. In der Schmelze selbst, die ein hellrotes Aussehen hatte, waren nur ganz wenig dunklere Schlieren zu sehen. Die Temperatur betrug ca. 600° und die Dauer der Elektrolyse bei den verschiedenen Versuchen 3—4 Stunden.

Die abgeschiedenen Produkte wurden in einer Achatschale ganz fein zerkleinert, durch zweimaliges Auskochen mit Wasser von der anhängenden Schmelze befreit, durch ein Siebröhrchen über einem Filtrierpapier abfiltriert, durch Durchsaugen von Luft etwas getrocknet und dann in Wasserstoffstrom auf ca. 90° bis

[1]) Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 192.

zur Gewichtskonstanz in einem Thermostat erhitzt und so wasserfrei gemacht. Es waren blau bis grauschwarze Kristallflitter, von denen ein Teil beim Umrühren in die Höhe wirbelte und dabei einen matten schwarzen Seidenglanz zeigte. Im Apparat von Prandtl konnten sie mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) nicht vollständig gelöst werden; ein Teil löste sich immer sofort, auch in ziemlich verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf, während der andere erst nach langem Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure in Lösung ging, die dann grün wurde. Die Oxydationsstufe lag zwischen V_2O_3 und V_2O_4 · $V_2O_3 : V_2O_4$ — 1 : 1,8 bis 2. Es lag also ein Gemisch vor und zwar von Vanadintrioxyd mit einer Vanadinverbindung, die die Oxydationsstufe von Vanadintetroxyd zeigte. Letztere konnte aber leider nicht rein gewonnen werden und so analysiert werden. Vielleicht liegt hier ein ähnlicher Körper vor, wie er später beim Natriumpyrovanadat beschrieben wird [1]). Durch zweimaliges Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde nun zuerst der eine Teil mit blauer Farbe gelöst, dann der Rückstand wie oben getrocknet. Es zeigten sich jetzt grauschwarze bis graumetallische Kristalle mit einem Stich ins Rötliche von Vanadintrioxyd, wie die Analyse ergab. Da es unmöglich war, sie im Apparat von Prandtl mit konzentrierter Schwefelsäure zu lösen, so wurde eine abgewogene Menge davon in Salpetersäure mit blauer Farbe gelöst, die Lösung zweimal zur Trockene eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und dann mit Kaliumpermanganatlösung titriert. 0,1611 gr Substanz entsprachen 19,8 ccm $KMnO_4$-Lösung, wovon ein ccm gleich 0,0055586 gr V; daher enthielt die Substanz 68,32% V. (V_2O_3 — 68,1% V). In der Schmelze selbst, deren Lösung stark alkalisch war, zeigten sich nur geringe Mengen abgeschiedener Substanz, und diese waren offenbar von der Kathode heruntergefallen. Die Anode aus Platin wurde etwas angegriffen und es zeigte sich Platin in den abgeschiedenen Massen, aus deren neutraler Lösung es sich durch Erhitzen mit Natriumformiat leicht ausfällen liess, ohne dass dabei auch Vanadin gefällt worden wäre; es ist dies also eine qualitative Trennungsmethode von Platin und Vanadin.

[1]) Siehe Seite 36 f.

Das Resultat dieser Elektrolysen von Natriummetavanadat ist daher folgendes:

An der Anode wird Sauerstoff entwickelt, an der Kathode aber Kristallflitter von unbekannter Zusammensetzung und Vanadintrioxyd abgeschieden. Die bei der Bildung von Vanadintrioxyd stattfindenden Prozesse können folgendermassen erklärt werden:

$$4\ \overset{+}{Na}\qquad \overset{-}{VO_3}$$

werden gespalten, das Kation $\overset{+}{Na}$ wird an der Kathode entladen und abgeschieden und wirkt hier auf unverändertes Salz ein:

$$4\ Na + 2\ NaVO_3 = 3\ Na_2O + V_2O_3.$$

Das Anion $\overset{-}{VO_3}$ wird an der Anode entladen und zerlegt:

$$4\ VO_3 = 2\ V_2O_5 + 2\ O.$$

Es können sich nun wieder 2 Moleküle Na_2O mit 2 Molekülen V_2O_5 zu Natriummetavanadat vereinigen:

$$2\ Na_2O + 2\ V_2O_5 = 4\ NaVO_3.$$

Es bleibt also noch V_2O_3, Na_2O und 2 O übrig und diese traten auch als Zersetzungsprodukte auf.

Zweiter Versuch.

Durch Erhöhung der Stromdichte an der Kathode sollte in den folgenden Elektrolysen der Einfluss derselben festgestellt werden. Es wurde also bei sonst gleicher Anordnung die Anode mittels Klemmschraube mit dem Platintiegel verbunden und als Kathode ein in die Schmelze eintauchender ca. 0,8 mm starker Platindraht gewählt. Es traten im Allgemeinen dieselben Erscheinungen auf, wie bei den vorigen Versuchen, nur wurde natürlich Sauerstoff an der ganzen inneren von Schmelze bedeckten Platinwand entwickelt und infolgedessen hatte er auch mehr Gelegenheit mit den an der Kathode abgeschiedenen Produkten in Berührung zu kommen. Da namentlich am Anfang wieder ein starkes Schäumen stattfand, wodurch ein Teil der Schmelze in die Höhe getrieben wurde und dort erstarrte, so erhöhte ich die Temperatur durch einen zweiten Brenner auf ca. 700°. Anfangs wurden 3 Amper und 3,8 Volt angewendet, später aber waren 6 Amper und 4,5 bis 5 Volt zur Abscheidung notwendig. Die Substanz schied sich in grauschwarzen Klumpen mit Kristallnadeln ab; sie wurde immer wieder entfernt, gegen

die vorigen Versuche aber in gleicher Zeit weniger erhalten. Bei der näheren Untersuchung ergab sich wieder ein Gemisch von Vanadintrioxyd mit dem früher erhaltenen Körper, das aber mehr von diesem enthielt; die schwefelsaure Lösung davon war nicht mehr grün, sondern schon mehr blau. $V_2O_3 : V_2O_4$ 1 : 5. Als dann mit verdünnter Schwefelsäure der eine Teil gelöst war, blieb reines Vanadintrioxyd zurück, das wieder obiges Aussehen hatte.

Durch diese Erhöhung der Stromdichte wurde also keine weitergehende Reduktion erreicht, es wurde im Gegenteil weniger Vanadintrioxyd erhalten. Ob der obige Körper mit der Oxydationsstufe von V_2O_4 primär entstanden ist oder erst durch nachträgliche Oxydation sich bildete, konnte nicht entschieden werden.

Dritter Versuch.

Bei den folgenden Versuchen wurde die kathodische Stromdichte recht gering gemacht und dazu der Platintiegel als Kathode benützt, als Anode aber ein Platindraht wie oben gewählt und ausserdem nur 1 Amper und 3,5 bis 4 Volt eingeschaltet. Es zeigte sich auch eine recht geringe Gasentwicklung und deshalb wurde auch 6 Stunden lang elektrolysiert. Die Temperatur betrug ca. 600°.

Die Schmelze goss ich dann auf eine Quarzplatte, wo sie zu einer grauschwarzen Masse mit langen Kristallen erstarrte. Im Tiegel selbst war keine Abscheidung zu sehen. Nach zweimaligem Auskochen mit Wasser blieben ganz wenig dunkel-stahlblaue Kristalle zurück. Die schwefelsaure Lösung derselben war blau. Da viel zu wenig Substanz gewonnen werden konnte,[1]) so war eine genaue Untersuchung unmöglich; ungefähr $V_2O_4 : V_2O_5 = 1 : 0{,}25$. Es ist also möglich, dass es eine Verbindung von der Zusammensetzung $3\,V_2O_4 \cdot V_2O_5$ darstellt, die Manasse[2]) als dunkelblaues fast schwarzes Pulver erhalten hatte. Wahrscheinlich liegt hier aber Vanadintetroxyd vor, wie es Buff und Wöhler[3]) als dunkel-stahl-

[1]) Da der Platintiegel dabei zerstört wurde, so konnten keine weiteren Versuche angestellt werden.

[2]) Ann. 240. 23.

[3]) Ann. 110. 277.

farbenes, schweres Kristallpulver bei der Elektrolyse von Vanadinpentoxyd erhielten.

Weitere Elektrolysen von $NaVO_3$ s. S. 44.

II. Elektrolyse von Natrium-Polyvanadaten.

Bei der Elektrolyse von Vanadaten war es auch von Wichtigkeit zu untersuchen, was für ein Verhalten die Polyvanadate zeigen, bei denen gleichsam eine grössere Konzentration an Vanadinsäure gegenüber den Basen vorhanden ist. Diese zeigen aber eine Eigentümlichkeit: Wenn nämlich bei den Alkalivanadaten nach Prandtl[1]) $\frac{V_2O_5}{Me_2O} > 1$, so geben diese beim Erkalten Sauerstoff ab und zeigen die Erscheinung des Spratzens, wie es beim Silber allgemein bekannt ist.

a) Natriumdivanadat.

Das Natriumdivanadat, $Na_2V_4O_{11}$, wurde von v Hauer[2]) aus wässrigen Lösungen mit 9 Kristallwassern hergestellt. Dasselbe Salz erhielt ich wasserfrei durch Zusammenschmelzen von Natriumkarbonat mit Vanadinpentoxyd gemäss der Formel: $Na_2CO_3 + 2\ V_2O_5 \quad Na_2V_4O_{11} + CO_2$. Carnelley[3]) gibt als Schmelzpunkt 581° an. Das geschmolzene Salz haftete sehr fest an dem Platintiegel und war sehr hart; fein gepulvert hatte es eine rotbraune Farbe; in Wasser war es nicht löslich, dagegen in Salzsäure und Schwefelsäure.

Dieses Vanadat wurde durch zwei eintauchende Elektroden von Platinblech mit 5 Amper und 7 Volt bei ca. 600° 5 Stunden lang elektrolysiert. Es trat eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung auf, zugleich wurde Substanz an der Anode verspritzt. An der Kathode wurde nur eine ganz dünne Schicht abgeschieden, die ein bläulichgraues metallisches Aussehen hatte. Diese wurde immer wieder entfernt; es dauerte aber ziemlich lang, bis sich wieder ebensoviel gebildet hatte. Die Anode wurde sehr stark angegriffen. Nach der Elektrolyse zeigte die Schmelze ebenso wie vorher beim Erstarren das Spratzen.

[1]) Ztschr. f. anorg. Ch. 56, 173.
[2]) Wien. Akad. Math. natw. 21. 338. 39. 451.
[3]) Journ. Chem. Soc. 33. 273.

Die abgeschiedenen Produkte wurden zuerst mit Wasser, dann mehrmals mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, um die Schmelze und namentlich Vanadinpentoxyd zu entfernen; zurückblieben grauschwarz bis blaue glänzende Kristalle, die aber bis zur Hälfte mit fein verteiltem Platin verunreinigt waren. Die schwefelsaure Lösung war blau: $V_2O_4 : V_2O_5 : 1 : 1{,}08$. Es liegt hier also das Vanadylpyrovanadat $(VO)_2\ V_2O_7 = V_2O_4 \cdot V_2O_5$ vor, das Ditte[1]) als dunkelblaue Kristalle vom Glanz des kristallisierten Siliciums auf anderem Wege erhalten hatte.

b) Natriumtrivanadat.

Das Natriumtrivanadat, $Na_2V_6O_{16}$, mit 9 Kristallwassern wurde von Norblad[2]) aus wässerigen Lösungen erhalten. Für die Zwecke dieser Elektrolyse wurde es aber ähnlich dem Divanadat gemäss der Formel: $Na_2CO_3 + 3\,V_2O_5 = Na_2V_6O_{16} + CO_2$ durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen dargestellt. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 650°. Die Masse blieb sehr fest am Tiegel haften, war sehr hart, liess sich schlecht pulverisieren und hatte dann ein rotbraunes Aussehen.

Durch zwei eintauchende Elektroden von Platinblech elektrolysierte ich mit 2 Amper und 3—4 Volt bei ca. 700° etwa 8 Stunden lang. An der Anode fand dabei eine mässige Gasentwicklung statt; an der Kathode wurde in ganz dünner Schicht grauschwarze, metallische, wie Hammerschlag aussehende Substanz abgeschieden. Beim Abkühlen der Schmelze trat wieder ein sehr starkes Spratzen auf. Ein Teil der Schmelze war am Schluss der Elektrolyse halb erstarrt an den Wänden des Platintiegels hängen geblieben. Die abgeschiedenen Produkte wurden wie oben behandelt; es zeigte sich dann ein fast schwarzes Pulver mit vielen glänzenden kleinen Kristallen durchsetzt, das aber wieder sehr viel Platin enthielt. Die schwefelsaure Lösung war gelb: $V_2O_4 : V_2O_5$ 1 : 3,18. Leider konnten die Produkte wegen der starken Verunreinigung nicht näher untersucht werden.

---

[1]) J. B. 1885. 560.

[2]) Upsala. Univ. Arsskrift. 1874.

Es hatte gar keinen Zweck, noch weitere Polyvanadate zu untersuchen. Denn es trat jetzt schon deutlich hervor, dass mit zunehmendem Vanadingehalt oder wenn an Vanadinsäure im Vergleich zur Base immer mehr angewendet wird, die Reduktion zu niederen Vanadinoxyden immer geringer wird.

Es war also im Weiteren angezeigt, die Base in den Vanadaten gegenüber dem Vanadinpentoxyd zu vergrössern; deshalb sollte jetzt das Natriumpyrovanadat untersucht werden.

III. Elektrolyse von Natrium-Pyrovanadat.

Nach Roscoe[1]) wurde das Natriumpyrovanadat hergestellt nach der Formel:

$$V_2O_5 + 2\ Na_2\ CO_3 = Na_4V_2O_7 + 2\ CO_2$$

durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen. Carnelley[2]) gibt als Schmelzpunkt 654 ± 2,5° an. Die erstarrte Masse war kristallin rein weiss, liess sich leicht pulverisieren und auch leicht in Wasser lösen.

Erster Versuch.

In einem Platintiegel geschmolzen wurde dieses Salz mit 2 Elektroden aus Platinblech zuerst bei 1 Amper und 2,5 Volt bei ca. 700° eine Stunde lang elektrolysiert. Die Schmelze fing sofort durch den an der Anode entwickelten Sauerstoff lebhaft zu schäumen an. An der Kathode wurde immer in ganz kurzer Zeit (3—5 Minuten) gegen die Anode zu wachsend ein grosser Klumpen von grauschwarzer Masse abgeschieden, der sich aber sehr leicht entfernen liess. In der Schmelze selbst war keine abgeschiedene Substanz zu finden, sondern sie löste sich vollständig in Wasser auf. Die erhaltenen Produkte wurden fein zerkleinert und dann mehrmals mit Wasser gekocht, wobei sich am Boden der Schale schwarze Kristallflitter absetzten, die emporgewirbelt Seidenglanz zeigten. Sie wurden nun abfiltriert und bei 90° im Wasserstoffstrom getrocknet; es waren schwarze graphitähnliche Kristallflitter, die unter dem Mikroskop einzelne Kristallkanten zeigten, sonst

[1]) Ann. Supl, 8. 1872. 104.
[2]) Journ. Chem. Soc. 33. 273.

aber vollständig undurchsichtig waren. In konzentrierter Salzsäure lösten sie sich nicht auf, dagegen in Schwefel- und Salpetersäure mit grüner Farbe. Die schwefelsaure Lösung wurde bei der Oxydation zunächst rein blau, dann grünblau und hierauf erst farblos bis schwach gelb gefärbt. Das Verhältnis von V_2O_3 zu V_2O_4 erwies sich im Mittel aus 5 Versuchen als: $V_2O_3 : V_2O_4 = 1 : 1{,}57$ oder nahezu 2 : 3, da man immer eine geringe Oxydation annehmen kann.

$$\left.\begin{array}{l} 1 : 1{,}48 \\ 1 : 1{,}50 \\ 1 : 1{,}37 \\ 1 : 1{,}77 \\ 1 : 1{,}72 \end{array}\right\} \; 1{,}57$$

Da diese Kristallflitter auch noch Natrium enthielten, wurden drei gewichtsanalytische Analysen gemacht, deren Produkte aber nicht von ein und derselben Elektrolyse stammten.

I. 0,2644 gr ergaben 0,0410 gr Na_2SO_4 = 5,03 % Na.
0,2766 gr V_2O_5 = 58,95 % V.

II. 0,3773 gr „ 0,0602 gr Na_2SO_4 = 5,17 % Na.
0,3958 gr V_2O_5 = 58,89 % V.

III. 0,2935 gr „ 0,0462 gr Na_2SO_4 = 5,10 % Na.
0,3096 gr V_2O_5 = 59,22 % V.

Im Mittel also enthalten die Kristalle:

5,10 % Na 59,02 % V 35,88 % O.

Daher ergibt sich das Verhältnis:

$$Na : V : O = 1 : 5 : 10.$$

Da aber gleichzeitig $V_2O_3 : V_2O_4 = 2 : 3$ gefunden war, so wurde als Formel: $Na_2V_{10}O_{19} = Na_2O \cdot 2\,V_2O_3 \cdot 3\,V_2O_3$ angenommen, welche theoretisch 5,35 % Na, 59,39 % V, 35,26 % O erfordert.

Bemerkenswert ist, dass bei der Elektrolyse von geschmolzenen Wolframaten nach den Untersuchungen von Scheibler[1]), Knorre[2]) und Engels[3]) ähnliche Verbindungen, aus Wolframaten und niederen Oxydationstufen des Wolframs bestehend, gefunden wurden, z. B. $K_2W_4O_{12}$ und $K_2W_8O_{15}$. Diese wurden

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 83. 322.
[2]) „ „ „ „ 135. 49.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. 37. 125.

wegen ihres Metallglanzes Wolframbronzen bezeichnet und so wäre es vielleicht angebracht, diese Verbindung **Vanadinbronze** zu nennen, wenn man es nicht vorzieht, von einer **Natrium-vanadi-vanadyl**-verbindung zu reden.

Mit derselben Anordnung wie bei obigen Versuchen wurde dann das gleiche Natriumpyrovanadat auch bei 2 Amper und 3 Volt und bei 6 Amper und 5—5,5 Volt elektrolysiert und beidemal dieselben schwarzen graphitähnlichen Kristallflitter erhalten, wie mit dem Mikroskop und Titration mit Kaliumpermanganatlösung nachgewiesen wurde. Sonst traten dieselben Erscheinungen wie oben auf; nur gegen Schluss der Elektrolyse ging die Abscheidung etwas langsamer vor sich. Die Elektroden wurden nicht merklich angegriffen, trotzdem enthielten die abgeschiedenen Produkte etwas Platin beigemischt.

Zweiter Versuch.

Um auch beim Natriumpyrovanadat den Einfluss der Stromdichte zu untersuchen, wurde als Anode ein Platintiegel und als Kathode ein Platindraht benützt und mit 1 Amper und anfangs 2 Volt bei ca. 700° 5 Stunden lang elektrolysiert. Es trat wieder starkes Schäumen auf, sodass mehrmals der Strom unterbrochen werden musste. Es gelang auch den Platindraht, nachdem sich ein Klumpen angesetzt hatte, allmählich in die Höhe zu ziehen; aber dabei stieg die Spannung nach und nach von 2 Volt bis auf 7 Volt. Jetzt musste nämlich der Strom auch durch die abgeschiedene Substanz, der Widerstand wurde grösser, sodass die Spannung stieg. Bei weiterer Behandlung zeigten sich auch hier wieder dieselben schwarzen graphitähnlichen Kristallflitter wie früher.

Es wurden also bei der Elektrolyse von Natriumpyrovanadat unter den verschiedensten Anordnungen und Stromstärken immer dieselben Produkte erhalten; es scheint also die Tendenz zu ihrer Bildung eine sehr grosse zu sein.

Leider konnte der Platintiegel nicht auch zur Kathode gemacht und so eine recht geringe kathodische Stromdichte angewendet werden, weil derselbe dabei wegen des hohen Natriumgehaltes der Schmelze zerstört worden wäre.

IV. Elektrolyse von Natrium-Orthovanadat.

Da bei dem Pyrovanadat, das bedeutend mehr Natriumoxyd enthält als das Natriummetavanadat, andere Produkte entstanden waren, so sollte jetzt noch ein grösserer Natriumgehalt angestrebt werden und deshalb wurde das Orthovanadat untersucht.

Beim Schmelzen mit Natriumkarbonat treibt Vanadinpentoxyd nach Roscoe[1]) 3 Moleküle Kohlendioxyd aus und bildet ein dreibasisches Salz. Es wurden gemäss der Formel: $3\,Na_2CO_3 + V_2O_5 = 2\,Na_3VO_4 + 3\,CO_2$ die entsprechenden Mengen zusammengeschmolzen. Carnelley[2]) gibt als Schmelzpunkt ca. 866° an. Zuerst schmolz die Masse auch unter fortwährender Kohlendioxyd-Entwicklung ruhig unter dem Bunsenbrenner, aber allmählich wurde sie so dickflüssig und zähe, während noch immer Gasentwicklung stattfand, dass das Gebläse angewendet werden musste, ein Verhalten, das schon Nordblad[3]) beobachtet hatte. Zuletzt bildete sich ein wenig beweglicher sirupartiger Schmelzfluss, erkaltet war er gelblich-weiss und sehr hart, aber leicht in Wasser löslich.

Erster Versuch.

Wegen des hohen Schmelzpunktes wurde dieses Salz in einem Platintiegel geschmolzen und zwar mittels eines elektrischen Ofens von Heräus, der an die Stromleitung mit 65 Volt angeschaltet war. Der Ofen erreichte als Höchsttemperatur 900°, aber trotzdem war die Schmelze immer noch teigartig. Mit 2 Elektroden aus Platinblech wurden nun 4 Amper und 6 Volt hindurchgeschickt, um durch Widerstandheizung die Masse ganz zum Schmelzen zu bringen; sie wurde dadurch zwar etwas dünnflüssiger, namentlich an der Anode, war aber immer noch nicht in vollständig geschmolzenem Zustande. So wurde ca. $^1/_2$ Stunde elektrolysiert, dabei trat an der Anode ziemlich starke Gasentwicklung auf; an der

[1]) Ann. Suppl. 6. 105. 8. 102.
[2]) Journ. Chem. Soc. 33. 273.
[3]) Upsala Univers. Arsskrift. 1874.

Kathode aber fing das dort gebildete Natrium bei der hohen Temperatur zu brennen an, nachdem sich dort eine feste Masse gebildet hatte, die am Tiegel klebte und so zum Teil eine richtige Reaktion des gebildeten Natriums mit der Schmelze verhinderte. Da Gefahr bestand, dass dadurch der Platintiegel zerstört würde, musste der Versuch unterbrochen werden[1]). Nun wurde die gesamte Schmelze zerkleinert und mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen, wobei einige schwarze Flocken von amorphem Kohlenstoff zu sehen waren. Ausserdem wurden grauschwarze etwas glänzende Kristalle erhalten, die aber mit viel Platin und auch amorphem Kohlenstoff verunreinigt waren. Die schwefelsaure Lösung war grünblau: $V_2O_3 : V_2O_4 = 1 : 2{,}2$ ungefähr.

Die Oxydationsstufe liess sich leider nicht genau feststellen, da diese Produkte nicht rein zu erhalten waren und Kohlenstoff, wie jede organische Substanz, leicht reduzierend auf Vanadinlösungen einwirken kann; immerhin ist sicherlich kein metallisches Vanadin entstanden, sondern die Oxydationsstufe liegt zwischen Vanadintrioxyd und Vanadintetroxyd, was schon aus der grünblauen Lösung hervorgeht.

Am auffälligsten und überraschendsten ist aber die Tatsache, dass trotz langem Erhitzen doch nicht alle Kohlensäure durch die Vanadinsäure ausgetrieben wurde und dass dieses Karbonat bis zum Kohlenstoff reduziert wurde[2]).

Zweiter Versuch.

Es sollte nun versucht werden, durch Zugabe von mehr Natriumkarbonat den Schmelzpunkt von Natriumorthovanadat zu erniedrigen; daher wurden mit Na_3VO_4 3 Moleküle Natriumkarbonat zusammengeschmolzen und dabei ein elektrischer Heräusofen angewendet, der 1050° erreichte. Dazu stellte ich einen Magnesiatiegel in einen Platintiegel ein und füllte den Zwischenraum mit Magnesia aus. Beim Schmelzen fand nochmals Gasentwicklung statt und ein Teil der Schmelze drang durch den porösen Magnesiatiegel, wurde aber vom Platintiegel festgehalten.

[1]) Tatsächlich war der Tiegel an einer Stelle von Natrium vollständig durchfressen worden.

[2]) Siehe auch Seite 40.

Mit zwei Elektroden aus Platinblech, von denen die Kathode auch den Boden des Tiegels noch bedeckte, wurde dann bei 4 Amper und 5 Volt elektrolysiert. An der Anode fand Gasentwicklung statt, die Schmelze wurde aber immer mehr dickflüssig und zähe; an der Kathode wurden schwarze Massen abgeschieden und aus gebildeten Hohlräumen brannte konstinuierlich verdampftes Natrium; nach kurzer Zeit wurde der Versuch unterbrochen. Die Kathode war vollständig zerstört worden. Als ich die zerkleinerte Schmelze mit Wasser behandelte, fand Gasentwicklung von Kohlenwasserstoffen statt und auf der Oberfläche schwammen ziemlich viele schwarze Flocken von amorphem Kohlenstoff. Zurück blieb ein grauschwarzes amorphes Pulver, das noch 14,9 % Kohlenstoff enthielt, wie durch Verbrennen mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Auffangen in einem Kaliapparat nachgewiesen wurde. 0,1657 gr Substanz gaben 0,0905 gr CO_2 = 14,9 % C. Darnach war das abgeschiedene Pulver gelblich grau und enthielt ausser einem Vanadinoxyd und Platin noch sehr viel Magnesia, das durch Auflösen des Tiegels in die alkalische Schmelze gelangt war. Bei dieser starken Verunreinigung war es vollständig ausgeschlossen, irgend welchen sicheren Schluss auf die Oxydationsstufe zu ziehen.

Auffallend ist diese grosse Menge Kohlenstoff. Aber schon Haber und Tolloczko[1]) hatten bei der Elektrolyse eines festes Gemisches von Chlorbaryum und Baryumkarbonat eine kathodische Abscheidung von Kohlenstoff festgestellt und Burkhardt[2]) auch bei der Elektrolyse geschmolzener Soda etwas Kohlenstoff gefunden.

V. Elektrolyse von Magnesiummetavanadat.

Bisher wurden nur Natriumvanadinverbindungen untersucht. Da aber bei anderen Vanadaten ganz andere Verhältnisse herrschen können, so elektrolysierte ich nun auch andere Vanadate, natürlich nur so weit sie schmelzbar waren. Das Ammoniummetavanadat zersetzt sich beim Erhitzen; von dem

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 41. p. 412. 1904.
[2]) „ „ Chem. 13. p. 213. 1870.

Kaliummetavanadat wurde aber angenommen, dass es im Prinzip dieselben Produkte liefert wie das Natriumsalz. Von den Erdalkalivanadaten ist sowohl das Kalzium- und Magnesium- als auch das Baryum- und Strontium-metavanadat schmelzbar. Da sie aber alle wahrscheinlich ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, so wurde nur das Magnesiummetavanadat, $Mg(VO_3)_2$, elektrolysiert.

Berzelius[1]) hatte das Magnesiummetavanadat durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Magnesia alba und Wasser und Eindampfen bis zu Sirupkonsistenz erhalten. Für diese Elektrolyse aber wurde es nach der Formel:

$$MgCO_3 + V_2O_5 = Mg(VO_3)_2 + CO_2$$

durch Zusammenschmelzen der notwendigen Mengen gewonnen, zumal da Sugiura und Baker[1]) behaupten, dass beim Verdunsten der wässrigen Lösung kein einheitliches Produkt entstehe. Das Gemisch schmolz über einem Bunsenbrenner zu einer schleimigen, zähflüssigen Masse, wurde aber über dem Gebläse unter nochmaliger Gasentwicklung noch viel dünnflüssiger. Die erstarrte Schmelze liess sich zu einem graugrünen Pulver zerkleinern, löste sich schwer in Wasser, leichter in verdünnter Schwefelsäure. Dieses Salz wurde mit zwei Elektroden aus Platinblech bei 8 Amper und 8 Volt 5 Stunden lang bei ca. 750° elektrolysiert und die in geringen Mengen abgeschiedene Substanz alle 20 Minuten entfernt. Letztere wurde zuerst mit Wasser, dann mit einem Gemisch von Ammoniak- und Ammoniumchloridlösung zur Lösung der überschüssigen Magnesia mehrmals ausgekocht; zurück blieb ein grauschwarzes metallisch aussehendes Pulver mit vielen stark glänzenden Kristallen. Die schwefelsaure Lösung war rein grün und ging bei der Oxydation nicht mehr in blau über: $V_2O_4 : V_2O_5$ 1 : 1,2. Während des Auskochens nahm die Menge Magnesia allmählich ab; aber da trotz langem Auskochen sich immer noch davon Spuren zeigten, so konnte kein Produkt gewonnen werden, bei dem ich sicher war, dass alle verunreinigende Magnesia entfernt und noch keine eventuell gebundene in Lösung gegangen war.

[1]) Pogg. Ann. 22. 1. 1831.
[2]) Journ. Chem. Soc. 35, 713. 1879.

Eine ähnliche Reduktionsstufe wäre auch bei den anderen Erdalkalivanadaten erreicht worden; diese bleibt also ganz bedeutend hinter der bei Alkalivanadaten erreichten zurück.

VI. Elektrolyse von Aluminiummetavanadat.

Um auch ein Erdmetallvanadat zu untersuchen, wurde in geschmolzenes Vanadinpentoxyd langsam stark geglühtes Aluminiumoxyd eingetragen, wobei unter starkem Schäumen eine Gasentwicklung stattfand. Die Schmelze wurde dadurch immer mehr zähflüssig bis sie, nachdem der Formel: $3\ V_2O_5 + Al_2O_3 = 2\ Al\ (VO_3)_3$ entsprechend Aluminiumoxyd eingetragen war, einen fast teigigen Zustand angenommen hatte, bei starkem Erhitzen aber wieder dünnflüssiger wurde. Erstarrt sah die Masse fast wie Eisenglimmer aus mit vielen glänzenden Kristallen, löste sich in verdünnter Schwefelsäure bis auf ein weisses Pulver von Aluminiumoxyd. Es war schon beim Zusammenschmelzen eine teilweise Reduktion eingetreten, wie dies auch die Gasentwicklung erkennen liess.

Mit zwei Platindrahtelektroden wurde dieses Vanadat elektrolysiert, wobei unter Gasentwicklung anfangs wegen des grossen Widerstandes der Schmelze trotz 10 Volt Spannung nur 2 Amper hindurchgingen; später aber stieg die Stromstärke auf 4 und 6 Amper, während die Spannung auf 6 Volt fiel. An der Anode trat dabei starkes Glühen auf, an der Kathode wurde Substanz in Klumpen abgeschieden, welche immer entfernt wurden. Diese Produkte wurden zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht; zurück blieben metallisch graue Kristalle, die unter dem Mikroskop als ein Gemisch von schwarzen undurchsichtigen und weissen durchsichtigen Kristallen von anscheinend rhomboedrischem Habitus erkannt wurden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war rein grün, enthielt noch etwas ungelöstes weisses Pulver, zeigte aber sonst die Oxydationsstufe von Vanadintrioxyd, da sie bei der Oxydation nochmals rein blau wurde. Es liegt daher hier ein Gemisch von V_2O_3 mit Al_2O_3 vor. Es ist fraglich, ob beim Zusammenschmelzen überhaupt eine

wirkliche Verbindung von Aluminiumoxyd mit Vanadinpentoxyd zustande gekommen war, aber in der geschmolzenen Masse konnte sie wenigstens angenommen werden.

VII. Elektrolyse von Cervanadat.

Wie vom Aluminium, so ist auch vom metallischen Cer, namentlich aber vom sogenannten Mischmetall [1]) die hohe Reduktionskraft bekannt. Wenn es daher gelingen würde, bei einem Cervanadat primär metallisches Cer zur Abscheidung zu bringen, so könnte dieses leicht noch stärker reduzierend wirken als das Natrium oder Magnesium. Ich versuchte daher durch Eintragen von rohen Ceritoxyden in geschmolzenes Vanadinpentoxyd ein Cervanadat herzustellen; unter Gasentwicklung und Schäumen lösten sich diese Oxyde allmählich auf, bald aber wurde die Schmelze zähflüssiger, beim Erkalten zeigte sie Spratzen. Die Masse wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, wobei ein grauschwarzes Pulver mit glänzenden Kristallflittern zurück blieb, das in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löslich war: $V_2O_4 : V_2O_5 = 1 : 7{,}2$. Es trat also schon beim Zusammenschmelzen eine teilweise Reduktion ein.

Beim Zusammenschmelzen mit Cerkarbonat wurde dasselbe erreicht, nur $V_2O_4 : V_2O_5 = 1 : 4{,}1$.

Endlich wurde mit gleichem Erfolge reines Cerdioxyd eingetragen und dann mit zwei Elektroden von Platinblech bei 3 Amper und 4 Volt 4 Stunden lang elektrolysiert. An der Anode trat Gasentwicklung auf, an der Kathode wurden die abgeschiedenen Produkte von Zeit zu Zeit entfernt und dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Zurück blieb ein metallisch graues Pulver mit glänzenden Kristallen. $V_2O_4 : V_2O_5 = 1 : 4{,}22$. Durch die Elektrolyse wurde also keine weitergehende Reduktion erreicht als schon durch das Zusammenschmelzen allein. Es scheint, dass bei diesen Stromverhältnissen überhaupt kein Cer primär abgeschieden wurde, das reduzierend hätte wirken können.

---

[1]) Weiss u. Aichel. Ann. Chem. 337. 201. 1904.

VIII. Elektrolyse von Natriummetavanadat.

Vierter Versuch.

Bei allen bis jetzt angestellten Versuchen waren nur höhere Vanadinoxyde beobachtet worden, während niedrige Oxyde wie Vanadintrioxyd und metallisches Vanadin niemals gefunden werden konnten. Cowper Coles[1]) will nun aus wässrigen angesäuerten Natriumvanadatlösungen an der Kathode metallisches Vanadin abgeschieden erhalten haben. Umsomehr, sollte man glauben, müsste sich metallisches Vanadin bei einer Schmelzflusselektrolyse abscheiden und es wäre schliesslich möglich, dass es zwar gebildet wird, durch Konvektionsströme und durch den immer in der Schmelze in geringem Masse aufgelösten Sauerstoff aber wieder oxydiert wird und so nicht direkt festgestellt werden kann. Es wurde daher bei diesem Versuch nach dem Patent von Acker[2]) wie schon beim Natriummolybdat eine Kathode aus geschmolzenem Blei angewendet, damit das eventuell gebildete metallische Vanadin in geschmolzenem Blei aufgelöst und so den Oxydationseinflüssen entzogen würde.

In einem Porzellantiegel wurde Natriummetavanadat geschmolzen, dann so viel Blei eingetragen, dass es gut den Boden bedeckte, ein durch eine Quarzröhre gegen die Schmelze isolierter Eisendraht mit dem negativen Pol und dem Bleiregulus verbunden und als Anode ein Platinblech gewählt. So elektrolysierte ich bei 3 Amper und 5—6 Volt 4 Stunden lang. Bald traten dunkle Schlieren in der Schmelze auf, wahrscheinlich Metallnebel von aufgelöstem Blei; an der Anode fand starke Gasentwicklung statt. Vom Bleiregulus wuchs allmählich gegen die Anode zu eine abgeschiedene Substanz, die entfernt werden musste; es waren dies graue stark glänzende Kristallflitter, die zum grössten Teil aus Vanadintrioxyd bestanden, doch auch mit Produkten der Oxydationsstufe von Vanadintetroxyd vermischt waren. Nach dem Erkalten wurde der Bleiregulus wie beim Natriummolybdat sehr sorgfältig

[1]) Chem. N. 79. **1899**. 1. 147—148 Ztschr. anorg. Chem. 21. 111. 123.
[2]) Ztschr. f. Elektrochem. I. p. 542. s. Seite 17.

gereinigt und dann in Salpetersäure bis auf ein schwarzes Pulver von Platinmohr gelöst; die Lösung enthielt keine Spur von Vanadin, dagegen der Regulus Natrium. Es ist also klar, dass hier kein metallisches Vanadin entstanden sein konnte, wenn das Vanadin überhaupt vom Blei gelöst wird. Deshalb sind die Angaben von Cowper Coles sehr anzuzweifeln; auch Truchot[1]) hat aus wässerigen Lösungen nur Vanadinoxyde erhalten, dagegen niemals metallisches Vanadin, ebenso Hensen[2]) und E. Myers[3]).

Fünfter Versuch.

Es wäre leicht möglich, dass die bis jetzt angewendeten Stromstärken und namentlich die kathodische Stromdichte nicht gross genug wären für die Abscheidung von Vanadin, namentlich nicht für einen Vanadinregulus, da dessen Schmelzpunkt bei 1680°[4]) oder gar 2000°[5]) liegt. Daher wurde noch ein letzter Versuch gemacht und Natriummetavanadat in einem kleinen wassergekühlten Kupferofen, wie ihn Muthmann, Hofer und Weiss[6]) zur Darstellung seltener Erden benützten, mit einer Anode aus Kohle und einem konisch zugespitzten Eisenstab als Kathode mit 50 Amper und 24 Volt 2 Stunden lang elektrolysiert. Die Masse schmolz ruhig, nur an der Anode wurde Substanz verspritzt, sonst war ausser am Anfang keine Gasentwicklung bemerkbar. Nachdem alles geschmolzen war, blieb die Stromstärke und Spannung sehr konstant und zeigte fast gar keine Schwankungen. Die erstarrte Schmelze hatte durch und durch ein blau-grauschwarzes strahlig kristallinisches Aussehen, von Regulus war keine Spur vorhanden; dagegen war der konische Ansatz des Eisenstabes vollständig aufgelöst worden. Die abgeschiedene Substanz war ein grauschwarzes Pulver mit einzelnen glänzenden Kristallen, das stark mit Eisenoxyd und Kohlenstoff verunreinigt war; deshalb konnte

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 7. **1902**. 165.
[2]) Diss. Aachen. 1909.
[3]) J. Am. Chem. Soc. 26. **1904**. 1124—1135.
[4]) Gmelin-Kraut. (Prandtl). Handb. f. Chem.
[5]) Smith. Journ. Soc. Chem. Ind. 20. 1183.
[6]) Ann. 331. p. 27. 1904.

nur festgestellt werden, dass ein Teil höchstens bis zu Vanadintrioxyd reduziert worden war.

Es liegt die Vermutung nahe, dass nur während des ersten Teiles der Elektrolyse eine Reduktion stattfand, dann aber durch Konvektionsströme aller Strom nutzlos durchging und dies um so mehr, als ja Stromstärke und Spannung immer so konstant blieb.

IX. Einwirkung von metallischem Natrium auf Natriummetavanadat.

Um den Einfluss von metallischem Natrium auf geschmolzenes Natriummetavanadat kennen zu lernen, wurden nach und nach immer ganz kleine Stücke von Natrium in das geschmolzene Salz eingetragen. Zu diesem Zwecke stellte ich einen Magnesiatiegel in einen ziemlich eng anliegenden Eisentiegel, der durch Ausdrehen aus bestem Welleneisen hergestellt war, und schmolz darin das Natriummetavanadat mittels des elektrischen Ofens. Beim Eintragen verbrannte das Natrium mit leuchtender Flamme, löste sich anfangs glatt in der Schmelze auf, allmählich aber wurde diese dickflüssiger und endlich schieden sich feste Produkte ab. Die erstarrte Masse war sehr hart und der Magnesiatiegel haftete fest am Eisentiegel. Nur durch Einstellen des ganzen Tiegels in Wasser konnte die Schmelze allmählich erweicht und so entfernt werden. Der Magnesiatiegel war sehr stark angegriffen worden, sodass auch diese Anordnung, namentlich für stark alkalische Schmelzen nicht geeignet ist; und wenn sich eine Elektrolyse auch durchführen lässt, so ist die Schmelze dann stark mit Magnesia verunreinigt und bestenfalls können nur die an der Kathode abgeschiedenen Produkte rein sein. Nachdem die Schmelze mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt war, blieben kleine graphitgraue glänzende Kristalle zurück, die sich erst in konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe lösten; beim Verdünnen wurde die Lösung aber blau, was darauf schliessen lässt, dass die Reduktion zum Teil bis zum Vanadintetroxyd gegangen ist.

Hierzu steht das Verhalten von Natriummolybdat zu Natrium in direktem Gegensatz, da dieses nicht reduziert wurde. Das Vanadinsalz scheint also leichter reduzierbar zu sein, als das Molybdänsalz. Prandtl[1]) hat nachgewiesen, dass viele Vanadate schon beim Schmelzen und Wiedererstarren sogenannte Vanadylvanadate bilden, z. B. $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5\ V_2O_5$.

Bei den Elektrolysen mit Vanadaten war die Anwendung von Diaphragmen, die so grosse Schwierigkeiten bieten, gar nicht notwendig und auch nicht empfehlenswert, da sich hier keine Metallnebel bildeten, die zu Stromverlusten führen könnten, dann aber auch kein Wiederauflösen der abgeschiedenen Produkte zeigte. Diese wurden vielmehr bis auf geringe Reste an der Kathode festgehalten und fanden sich nur selten und in geringen Mengen in der Schmelze.

Das Vanadintrioxyd scheint die unterste Reduktionsstufe zu sein, die durch Elektrolyse von Vanadaten zu erreichen ist. Leicht denkbar ist, dass auch Vanadinoxyd entstanden war; da dieses aber sehr leicht oxydierbar ist, so kann es sich mit nebenbei entstandenem Vanadintetroxyd zusammen zu Vanadintrioxyd verbunden haben oder es wurde schon beim Lösen der Schmelze in Wasser wieder oxydiert; immerhin hätte aber dabei eine Wasserstoffentwicklung stattfinden müssen, wovon niemals etwas zu sehen war.

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 56. 192.

Zusammenfassung.

Das Gesamtresultat aller ausgeführten Elektrolysen geschmolzener Vanadate ist daher folgendes:

1. Beim Natriummetavanadat wurden bei verschiedenen Anordnungen Vanadintrioxyd erhalten und ausserdem noch eine Verbindung, welche die Oxydationsstufe von Vanadintetroxyd zeigte.
2. Bei den Natriumpolyvanadaten wurden höhere Vanadinoxyde abgeschieden.
3. Beim Natriumpyrovanadat zeigten sich in jedem Falle die oben beschriebenen Vanadinbroncen.
4. Beim Natriumorthovanadat (mit etwas Natriumkarbonat) traten reiner Kohlenstoff und mittlere Vanadinoxyde auf.
5. Bei Magnesium-, Aluminium- und Cer-Vanadaten wurden Produkte mit einer zwischen Vanadintetroxyd und Vanadinpentoxyd liegenden Oxydationsstufe erhalten.
6. Dagegen konnte bei keiner Elektrolyse die Bildung von Vanadinoxyd oder gar vom metallischem Vanadin beobachtet werden.

Wie bei den Molybdaten, so zeigt sich auch bei den Vanadaten wenigstens ganz im Allgemeinen, dass um so niedere Oxydationsstufen erreicht werden, je geringer die Stromdichte und je mehr Base gegenüber der Säure vorhanden ist, dass dagegen um so höhere Oxydationsstufen erhalten werden, je mehr Säure im Vergleich zur Base vorhanden und je grösser die Stromdichte ist.

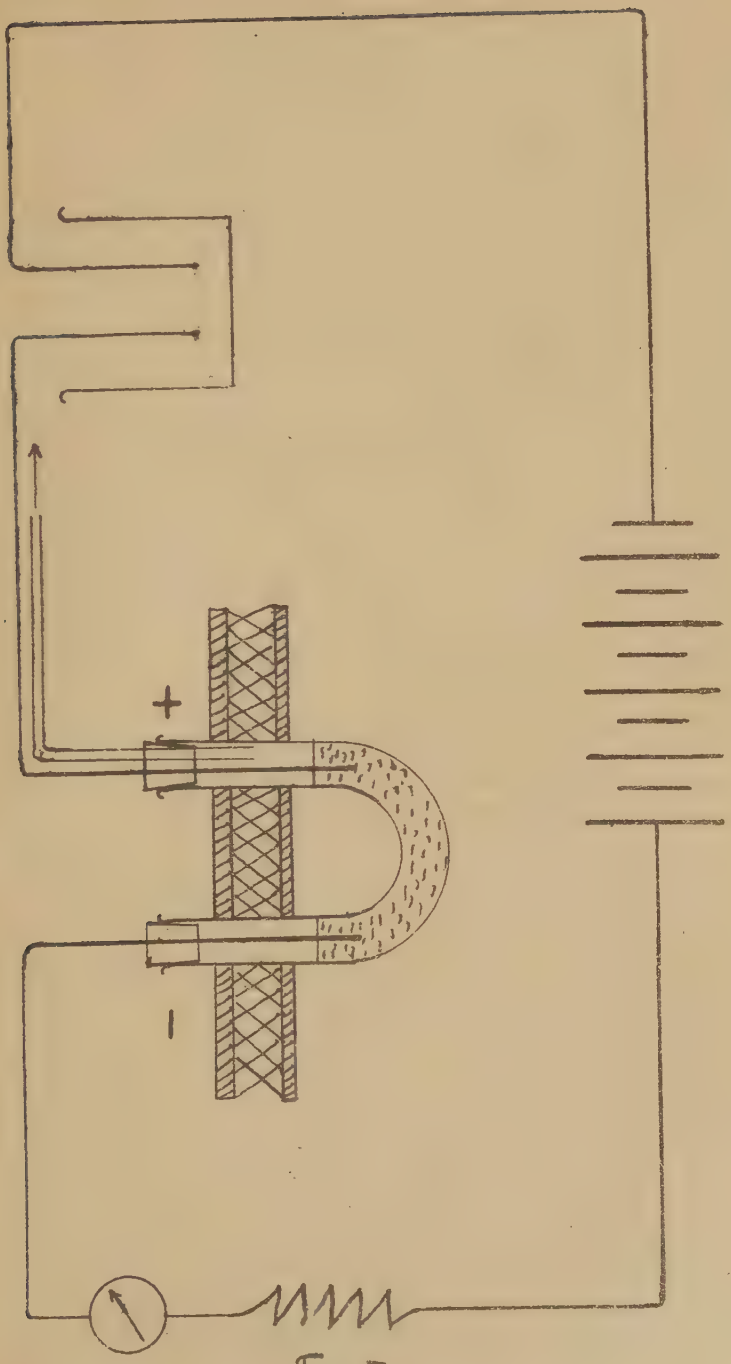

Fig. I.

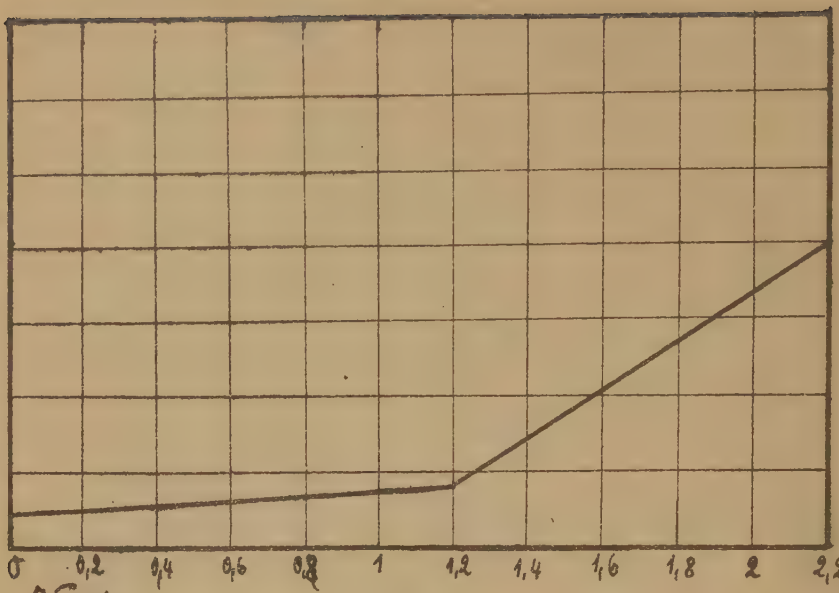

Fig II.

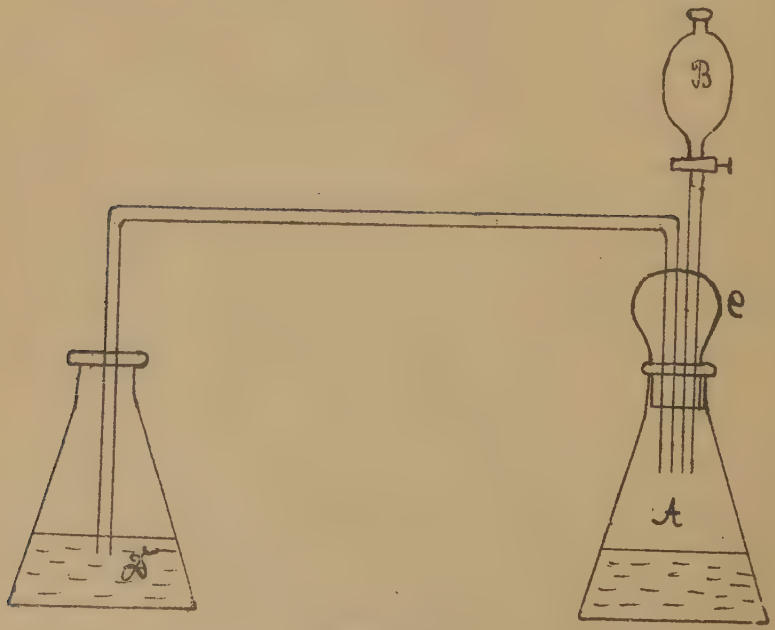

Fig III.